

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

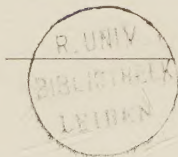
PAR

ANDRE BRIN

PREMIÈRE THÈSE. — Contribution à l'étude de la couche capillaire et de la pression osmotique.

DEUXIÈME THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 24 janvier 1956 devant la Commission d'examen.



MM. THIRY, *Président.*

ROCARD
GUINIER

} *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... PÈRES (J.).

PROFESSEURS

JULIA (G.).....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	THELLIER.....	T	Physique du Globe.
DARMOIS (E.).....	T	Enseignement de Physique.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	GRIVET.....	T	Radio-électricité.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
BROGLIE (L. DE)....	T	Théories physiques.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	QUELET.....	T	Chimie organique.
PÈRES.....	T	Mécanique des fluides et applications.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CURIE (M.).....	T	Physique (P.C.B.).	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	JUNG.....	T	Pétrographie.
DARMOIS (G.).....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	TRILLAT.....	T	Microscopie et diffraction électronique.
BOURCART (Jacques).	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	WIEMANN.....	T	Chimie organique structurale.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	PRUVOST (M.).....	T	Géologie.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
WYART.....	T	Minéralogie.	HOCART.....	T	Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	MATHIEU (J.-P.)....	T	Physique (P.C.B.).
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
AUGER (P.).....	T	Physique quantique et Relativité.	MAY.....		Biologie animale (P.C.B.).
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	FELDMANN.....		Biologie (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
CARTAN (H.).....	T	Mathématiques (E.N.S.).	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	SCHWARTZ.....	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
COUSIN (M ^{lle}).....	T	Biologie animale (P.C.B.).	MALAVARD.....	T	Aviation.
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
DRACH (P.).....	T	Zoologie.	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
KASTLER.....	T	Physique.	BÉNARD.....	T	Chimie (P.C.B.).
ÉPHRUSSI.....	T	Génétique.	BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	GELOSO.....		Chimie (S.P.C.N.).
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
THOMAS (A.).....	T	Biologie cellulaire.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
MORAND (Max).....	T	Physique.	CHADEFAUD.....		Botanique.
SOLEILLET.....	T	Physique.	DESTRIAU.....		Physique (M.P.C.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides	LE BRETON (M ^{lle})...		Physiologie générale.
DANJON.....	T	Astronomie.	SALEM.....		Mathématiques générales.
FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.	LELONG.....	T	Mathématiques générales.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	DEVILLIERS.....		Anatomie et Histologie comparées.
JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	EHRESMANN.....		Topologie algébrique.
PETIT.....	T	Biologie maritime.	FRANÇON.....		Physique (M.P.C.).
QUENEY.....	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.	GLANGEAUD.....		Géographie physique et Géologie dynamique.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	GODEMENT.....		Mathématiques (M.P.C.).
EICHHORN.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	PISOT.....		Calcul des probabilités.
CUGNAC (DE).....		Biologie végétale (P.C.B.).	ROCH (E.).....		Géologie.
CAUCHOIS (M ^{lle})....	T	Chimie-Physique.	SCHATZMANN.....		Astrophysique.
			TERMIER.....		Paléontologie stratigraphique.
			ZAMANSKY.....		Mathématiques générales.

Secrétaire général..... MONIER (Ch.).

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA COUCHE CAPILLAIRE ET DE LA PRESSION OSMOTIQUE

PAR

ANDRÉ BRIN

AVANT-PROPOS

Entre deux phases, dont l'une au moins est liquide, se trouve une région de transition où la densité est variable. Dans le cas d'un corps pur en présence de sa vapeur, cette région constitue la couche capillaire. Différents auteurs ont étudié cette couche dont la constitution est liée aux propriétés de la surface du liquide, en particulier à la tension superficielle.

On s'est proposé d'étudier la constitution de cette couche et notamment de chercher comment varie la densité du corps entre les valeurs atteintes dans la phase vapeur et dans la phase liquide. Cette notation de couche capillaire peut être généralisée au cas de phases comprenant plus d'un constituant. Le cas de deux constituants a été examiné plus spécialement, car il englobe les phénomènes de tension interfaciale et l'étude des solutions.

La couche de raccordement située entre une phase solide et une phase liquide exige, pour pouvoir être décrite, la connaissance de la constitution superficielle du solide. La pression osmotique fait intervenir la différence entre deux couches de raccordement et une théorie mécanique de ce phénomène a été établie.

Le modèle moléculaire choisi suppose que les molécules sont à symétrie sphérique. Les lois de force et les fonctions de répartition sont prises sous la forme la plus générale, mais souvent, pour des applications, les fonctions de répartition ont été simplifiées en supposant les molécules impénétrables ou à pénétrabilité limitée. Les calculs numériques effectués font intervenir, soit des potentiels en $1/r^6$, soit des potentiels de LENNARD-JONES.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552424_0051

CHAPITRE I

INTRODUCTION

PRESSIION MOLÉCULAIRE, PRESSIION CINÉTIQUE, PRESSIION HYDROSTATIQUE

CONSIDÉREONS un liquide en une région éloignée de sa surface et représentons symboliquement par des sphères les molécules de ce liquide ; le diamètre de ces sphères est tel que si la distance des centres des deux molécules lui est supérieure, ces molécules s'attirent tandis qu'elles se repoussent dans le cas contraire (fig. 1).

Appelons r_{ik} la distance des centres des molécules i et k ; nous représenterons par $\vec{f}(r_{ik}) = \vec{f}_{ik}$, la force

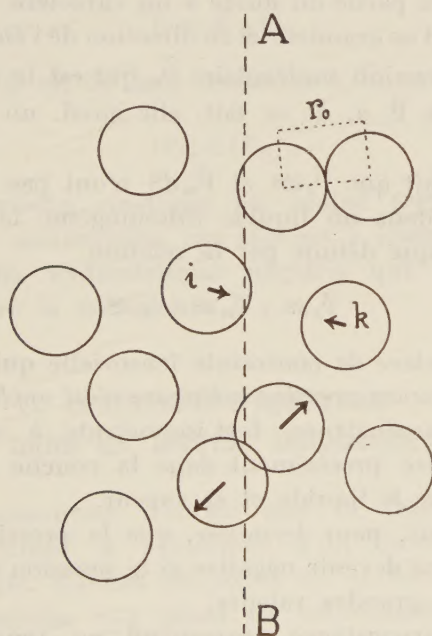


Fig. 1.

qui agit sur la molécule i et qui provient de la molécule k . Si $r_{ik} > r_0$ la force est attractive et $\vec{f}_{ik}$ a même sens que $\vec{r}_{ik}$; si $r_{ik} < r_0$ la force est répulsive et a une direction opposée à $\vec{r}_{ik}$; on a $f(r_0) = 0$ (fig. 1).

Faisons abstraction, pour commencer, de toute action extérieure pouvant agir sur les molécules du liquide (gravitation, pression extérieure, etc.), et

considérons un plan, dont la trace est AB dans la figure 1, et qui partage les molécules en deux classes : celles dont le centre est à gauche de AB (molécules i), et celles dont le centre est à droite de AB (molécules k). Au cours du temps, certaines molécules peuvent changer de classe.

Essayons de représenter ce que peut être l'action des molécules de droite sur les molécules de gauche. A un instant déterminé, cette action se compose d'une multitude de forces $\vec{f}_{ik}$.

D'une façon plus précise, ne considérons que l'action des molécules (k) situées dans tout le demi-espace à droite du plan AB sur les molécules (i) situées seulement dans un prisme droit normal à AB et dont la base, située sur AB, a une surface unité (fig. 2). Les molécules (i) situées dans ce volume subissent des forces $\vec{f}_{ik}$ dont la résultante $\vec{P}_m$ est la pression moléculaire.

Lorsque le fluide est homogène, c'est-à-dire lorsque la densité moléculaire est en moyenne partout la même, la pression moléculaire $\vec{P}_m$, par raison de symétrie, conserve une grandeur invariable et reste toujours normale au plan AB, quelle que soit l'orientation de ce plan par rapport à la masse du liquide. Dans ce cas, la pression moléculaire dérive d'un tenseur dont les termes de la diagonale sont égaux, les autres termes étant nuls.

Ainsi la pression moléculaire tend à précipiter les molécules de la classe (i) sur les molécules de la classe (k) : c'est l'expression même de la cohésion du liquide et c'est l'agitation thermique des molécules qui, en luttant contre cette cohésion, maintient entre elles un certain écartement moyen, par suite des percussions qu'échange chaque molécule avec ses voisines. Le long du plan AB les molécules (k) ont une double action sur les molécules (i) : d'une part elles exercent sur elles une multitude de forces de cohésion $\vec{f}_{ik}$; d'autre part elles les repoussent le long du plan AB par une multitude de percussions

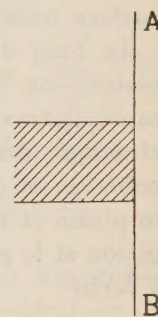


Fig. 2.

équivalant à une force $\vec{P}_c$ appelée *pression cinétique*.

Dans le cas très particulier d'un liquide homogène et ne subissant aucune action extérieure on a

$$\vec{P}_m + \vec{P}_c = 0.$$

Supposons maintenant que le liquide toujours homogène soit enfermé dans un récipient et subisse une pression extérieure p . Cette action peut être

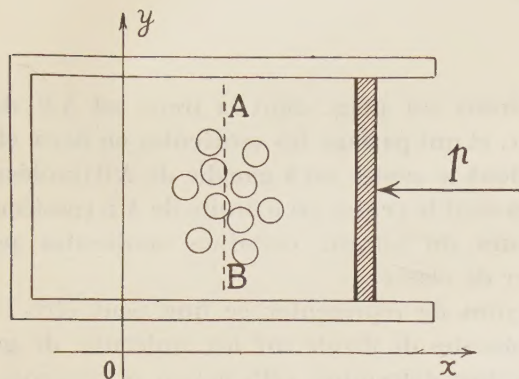


Fig. 3.

symbolisée par l'intervention d'un piston (fig. 3). la section du cylindre correspondant ayant une surface unité.

Le long d'un plan AB parallèle à la surface du piston, on retrouve l'antagonisme entre pression moléculaire et pression cinétique, mais ici la pression cinétique doit s'opposer à la double action de la cohésion et de la pression p . Écrivons en effet que le piston et la tranche de liquide comprise entre le piston et le plan AB sont en équilibre. On est amené à écrire

$$-\vec{p} + \vec{P}_m + \vec{P}_c = 0,$$

car $-\vec{p}$ est l'action subie par la tranche de liquide sur sa face de droite et $(+\vec{P}_m + \vec{P}_c)$ est l'action qu'elle subit sur sa face de gauche.

On peut écrire cette condition

$$\vec{P}_c = \vec{p} - \vec{P}_m,$$

en se rappelant qu'habituellement $\vec{P}_c$ et $\vec{P}_m$ ont des orientations opposées et qu'en valeurs arithmétiques,

$$P_c = p + P_m.$$

La pression cinétique apparaît comme étant une pression totale qui s'oppose au double écrasement par la cohésion et par la pression extérieure appliquée.

En écrivant

$$\vec{P}_c + \vec{P}_m = \vec{p},$$

ou, en valeurs arithmétiques,

$$P_c - P_m = p,$$

on met en lumière le fait qu'au total l'action mutuelle des deux parties du liquide en contact le long du plan AB se réduit à la pression p qui est la *pression hydrostatique* ou pression transmise.

Lorsque le liquide n'est pas homogène et que sa densité varie d'un point à un autre, la résultante $\vec{P}_m$ des forces $\vec{f}_{ik}$ dépend de l'orientation du plan AB et en particulier elle n'est plus nécessairement normale à AB. On peut toujours associer à un élément de surface dS d'un plan AB les trois vecteurs

$$\vec{P}_c dS, \quad \vec{P}_m dS \quad \text{et} \quad \vec{p} dS,$$

liés par la relation

$$\vec{P}_c dS = \vec{p} dS - \vec{P}_m dS.$$

On peut, sur ces vecteurs, faire les remarques suivantes :

1° dans un fluide en équilibre et du fait de l'équipartition de l'énergie cinétique la pression cinétique P_c est normale à l'élément de surface AB et indépendante en grandeur de l'orientation de cet élément;

2° la pression hydrostatique p qui intervient lorsqu'on écrit les conditions d'équilibre hydrostatique d'une partie du fluide a un caractère tensoriel; elle dépend en grandeur et en direction de l'élément dS ;

3° la pression moléculaire $\vec{P}_m$ qui est la différence de $\vec{p}$ et de $\vec{P}_c$ a, de ce fait, elle aussi, un caractère tensoriel;

4° du fait que $\vec{P}_c dS$ et $\vec{P}_m dS$ n'ont pas la même direction dans un liquide inhomogène, la pression hydrostatique définie par la relation

$$\vec{P}_c dS + \vec{P}_m dS = \vec{p} dS$$

a un caractère de contrainte tensorielle qui subsiste même si aucune pression extérieure n'est appliquée.

Cette circonstance, fort importante à souligner, se rencontre précisément dans la couche capillaire située entre le liquide et sa vapeur.

Signalons, pour terminer, que la pression moléculaire peut devenir négative si la pression appliquée prend des grandes valeurs.

Cette circonstance correspond au renversement de la pression interne, elle peut avoir lieu dans le cas de tensions interfaciales : mais elle ne peut pas se produire dans le cas d'une tension superficielle.

PRESSIION HYDROSTATIQUE NÉGATIVE

On considère habituellement des pressions appliquées p positives, car il est facile de provoquer de telles pressions.

Nous allons examiner le cas des pressions hydrosta-

tiques négatives qui correspondent à des tractions appliquées. C'est précisément ce qui se produit souvent dans les phénomènes de tension superficielle.

Considérons un tube de verre scellé rempli presque totalement d'un liquide; seule une petite bulle de vapeur marque la différence entre le volume du récipient et celui du liquide. Si l'on chauffe légèrement le tube, on voit la petite bulle disparaître et le liquide occuper tout le volume offert. On sait que si l'on continuait de chauffer, la pression hydrostatique subie par le liquide en dilatation, et donc par le tube de verre, deviendrait rapidement si forte que le tube se briserait.

Laissons alors le récipient revenir à sa température ordinaire; si l'on évite de heurter le tube, on constate que la petite bulle de vapeur ne réapparaît pas immédiatement; le liquide, accroché par cohésion aux parois du tube, subit de la part de celles-ci une traction qui l'oblige à occuper un volume plus grand que le volume normal correspondant à la température ordinaire. Le liquide est alors le siège d'une pression hydrostatique négative qui peut être considérable, aussi forte que la pression positive qui briserait le tube dans le cas d'un échauffement.

On a toujours la relation

$$\vec{P}_c = \vec{p} + \vec{P}_m,$$

mais ici $\vec{p}$ est de sens contraire à $\vec{P}_m$ et en valeur absolue

$$|P_c| < |P_m|.$$

La pression cinétique est moins forte que la pression moléculaire, car elle est « soulagée » par la pression hydrostatique négative qui lutte avec elle contre la cohésion.

CONDITIONS D'ÉQUILIBRE DANS UN LIQUIDE INHOMOGÈNE

Proposons-nous d'écrire que la fraction d'un liquide située à l'intérieur d'un parallépipède trirectangle, d'arêtes dx , dy et dz , et dont les faces sont parallèles aux plans de coordonnées, est en équilibre.

Supposons également que la densité moléculaire du liquide est variable d'un point à un autre.

Il y a deux manières d'écrire que l'élément de liquide considéré est en équilibre :

1° On peut écrire qu'il y a équilibre entre les pressions hydrostatiques appliquées sur les faces de l'élément et la résultante des forces d'origine extérieure appliquées au fluide. Dans ce cas, l'on n'a pas à faire intervenir les forces de cohésion du liquide, car la pression hydrostatique en tient

déjà compte du fait qu'elle est la résultante de la pression cinétique et de la pression de cohésion.

2° On peut écrire qu'il y a équilibre entre les pressions cinétiques agissant sur les faces de l'élément et la résultante de toutes les forces appliquées à l'élément, donc des forces d'origine extérieure au fluide et des forces de cohésion provenant des molécules du liquide extérieures à l'élément et qui admettent une résultante non nulle du fait de l'inhomogénéité de la densité.

Appelons $\vec{F}(X, Y, Z)$ le champ de forces appliquées au liquide et d'origine extérieure, et P et p les tenseurs correspondant à la pression cinétique et à la pression hydrostatique.

Pour plus de commodité, on désignera par π le tenseur changé de signe, correspondant à la pression moléculaire, de manière à faire apparaître sous forme de différence de deux termes l'opposition des actions cinétique et de cohésion.

On a les deux formes possibles des conditions d'équilibre :

$$\begin{aligned} 1^\circ \quad & \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z} = X, \\ & \frac{\partial p_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{yz}}{\partial z} = Y, \\ & \frac{\partial p_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zz}}{\partial z} = Z. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2^\circ \quad & \frac{\partial P_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial P_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial P_{xz}}{\partial z} = X + \frac{\partial \pi_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \pi_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \pi_{xz}}{\partial z}, \\ & \frac{\partial P_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial P_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial P_{yz}}{\partial z} = Y + \frac{\partial \pi_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \pi_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \pi_{yz}}{\partial z}, \\ & \frac{\partial P_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial P_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial P_{zz}}{\partial z} = Z + \frac{\partial \pi_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \pi_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \pi_{zz}}{\partial z}, \end{aligned}$$

les composantes du tenseur π pouvant s'exprimer en fonction des forces d'interaction moléculaire et de la répartition de la densité autour de l'élément considéré.

Pour le fluide au repos, les composantes du tenseur P de pression cinétique sont telles que la pression cinétique est toujours normale à l'élément de surface et indépendante de son orientation; donc

$$P = \begin{vmatrix} P_c & 0 & 0 \\ 0 & P_c & 0 \\ 0 & 0 & P_c \end{vmatrix}$$

en appelant $P_c = P_c(x, y, z)$ la pression cinétique qui varie d'un point à un autre et ne dépend que des conditions locales. Les conditions d'équilibre sont donc, pour le fluide inhomogène au repos,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial P_c}{\partial x} - \frac{\partial \pi_{xx}}{\partial x} - \frac{\partial \pi_{xy}}{\partial y} - \frac{\partial \pi_{xz}}{\partial z} = X, \\ & \frac{\partial P_c}{\partial y} - \frac{\partial \pi_{yx}}{\partial x} - \frac{\partial \pi_{yy}}{\partial y} - \frac{\partial \pi_{yz}}{\partial z} = Y, \\ & \frac{\partial P_c}{\partial z} - \frac{\partial \pi_{zx}}{\partial x} - \frac{\partial \pi_{zy}}{\partial y} - \frac{\partial \pi_{zz}}{\partial z} = Z. \end{aligned}$$

RÉPARTITION DES PRESSIONS DANS LA COUCHE CAPILLAIRE PLANE

Considérons un liquide au repos dont la surface libre est plane et horizontale, faisons abstraction de la pesanteur et appelons p_0 la pression de la vapeur surmontant la surface libre.

On appelle couche capillaire la partie du fluide située entre une phase gazeuse de densité ρ_g et une phase liquide de densité ρ_l où les propriétés du fluide sont différentes des propriétés du liquide ou du gaz. L'épaisseur de cette couche n'est que de quelques assises moléculaires, sauf pour des températures voisines de la température critique. La densité en un point de la couche est une densité moyenne par rapport au temps. Dans le cas de la couche capillaire plane, les plans d'égale densité seront des plans horizontaux.

Si l'on rapporte l'espace à un trièdre rectangle $Oxyz$, l'axe des z étant dirigé suivant la verticale, de bas en haut, les plans d'égale densité sont des plans $z = \text{constante}$, et la densité n'est fonction que de z .

Dans ces conditions, la pression de cohésion relative à un élément de surface normal à z est normale à cet élément par raison de symétrie. Le tenseur des pressions hydrostatiques se ramène aux 3 termes de sa diagonale principale, π_{xx} étant égal à π_{yy} :

$$p = \begin{vmatrix} P_c - \pi_T & 0 & 0 \\ 0 & P_c - \pi_T & 0 \\ 0 & 0 & P_c - \pi_N \end{vmatrix}$$

en posant

$$\pi_T = \pi_{xx} = \pi_{yy} \quad \text{et} \quad \pi_N = \pi_{zz},$$

soit

$$p_T = P_c - \pi_T \quad p_N = P_c - \pi_N,$$

p_T et p_N sont les pressions hydrostatiques tangentielle et normale.

Toutes ces grandeurs : P_c , π_T , π_N , et, par suite, p_T et p_N ne sont fonctions que de z .

Les conditions d'équilibre d'un élément de volume dx , dy , dz situé au point x , y , z , en l'absence de toutes forces extérieures, vont s'écrire :

$$\frac{\partial(P_c - \pi_T)}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial(P_c - \pi_T)}{\partial y} = 0$$

et

$$\frac{\partial(P_c - \pi_N)}{\partial z} = 0.$$

Les deux premières sont automatiquement vérifiées. La troisième entraîne

$$p_N = P_c - \pi_N = \text{constante} = p_0.$$

La pression hydrostatique normale est constante et égale à la pression à l'intérieur de chaque phase en équilibre p_0 .

EXPRESSION DE LA TENSION SUPERFICIELLE

Dans le cas de la couche capillaire plane déjà considérée, l'expérience montre que la surface du liquide exerce une tension sur les supports matériels sur lesquels elle s'appuie. La figure 4 schématise

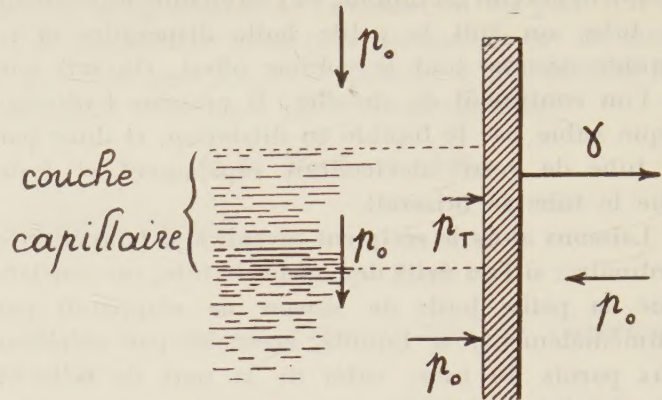


Fig. 4.

ce phénomène et rappelle que l'on doit exercer une force γ par unité de longueur du contour qui limite la surface libre si l'on veut maintenir l'équilibre.

Supposons que normalement à la figure les parois verticales du récipient soient mobiles et écrivons que l'une d'elles est en équilibre : à l'extérieur s'exerce contre la paroi la pression normale p_0 , à l'intérieur, entre les plans de côte z et $z + dz$, la paroi subit par unité de longueur une force

$$p_{xx} dz = p_T dz.$$

Par unité de longueur, la paroi subit de la part du fluide une force dirigée vers l'intérieur du liquide ayant pour valeur

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (p_0 - p_T) dz.$$

La paroi étant en équilibre, cette force est égale à γ , les sens d'application étant opposés. γ s'appelle la tension superficielle du liquide.

L'élément différentiel a une valeur non nulle dans le domaine de la couche capillaire, c'est-à-dire dans le domaine où

$$p_T \neq p_0.$$

Or l'étude des tensions dans la couche capillaire plane a conduit aux résultats suivants :

$$p_0 = p_N = P_c - \pi_N, \\ p_T = P_c - \pi_T;$$

d'où

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} (\pi_T - \pi_N) dz$$

exprimée uniquement en fonction des forces de cohésion ; plus précisément en fonction de l'intégrale

de la différence entre la pression moléculaire normale et la pression moléculaire tangentielle.

On peut remarquer que si p_0 est négligeable, comme dans le cas de la plupart des liquides à la température ordinaire, la pression hydrostatique a sa composante normale négligeable et sa composante tangentielle *négative*. On est en présence d'une véritable *traction* tangentielle, et la couche superficielle se comporte en vérité comme une membrane tendue.

COMPOSANTE TANGENTIELLE DE LA PRESSION DE COHÉSION

Soit une surface libre et horizontale d'un liquide dont on repère les particules par rapport à un trièdre trirectangle $Oxyz$; Oz étant vertical.

Pour la commodité des calculs, on limitera la couche superficielle à deux plans $z = -\frac{l}{2}$ et $z = +\frac{l}{2}$ du moins du côté des x négatifs (fig. 5). Comme on

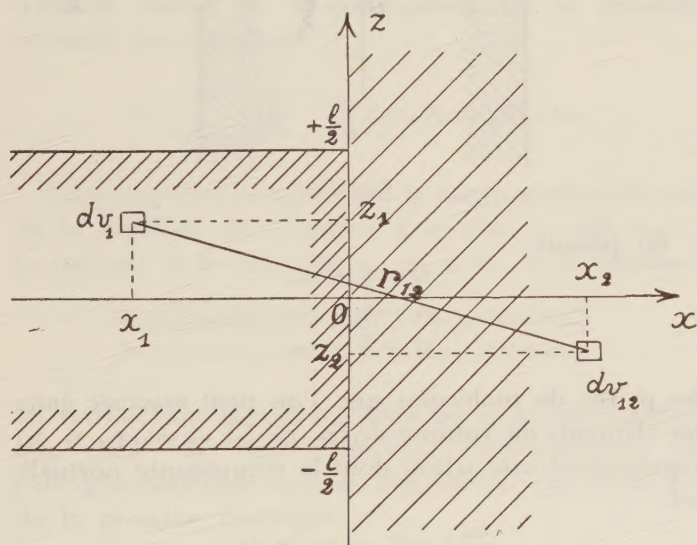


Fig. 5.

le verra par la suite, cette limitation ne restreint pas la généralité des calculs, mais limite seulement l'étude des pressions à la couche superficielle. Proposons-nous de calculer l'action de toutes les molécules situées dans le demi-espace des x positifs sur les molécules situées dans la tranche comprise entre $z = -\frac{l}{2}$ et $z = +\frac{l}{2}$ des x négatifs; ces molécules possédant la symétrie sphérique.

Normalement à la figure cette tranche sera limitée aux plans $y = -\frac{l}{2}$ et $y = +\frac{l}{2}$; c'est-à-dire qu'elle aura l'unité pour largeur.

Dans la tranche de gauche (x négatifs) et dans un élément de volume dv_1 situé à la cote z_1 , la densité particulière, ou nombre de molécules par unité

de volume, sera $n_1(z_1)$; dans la partie de droite (x positifs) la densité particulière sera $n_1(z_2)$ à la cote z_2 .

Si, maintenant, on veut exprimer le nombre moyen de paires de molécules que l'on peut associer, l'une des molécules étant dans dv_1 , l'autre dans dv_2 , au même instant, on doit faire intervenir une fonction de répartition.

Cette fonction g de la distance r_{12} des molécules exprime que, par suite de l'encombrement moléculaire, la position d'une molécule est influencée par la position des molécules voisines. On admet que $g(r_{12})$ n'est pas fonction de z_1 et de z_{12} et ne dépend que de la distance r_{12} des deux molécules. Le nombre n_2 des paires de molécules ainsi associées (densité de paires) est donc

$$n_2(z_1, z_2, r_{12}) dv_1 \cdot dv_2 = n_1(z_1) n_1(z_2) g(r_{12}) dv_1 \cdot dv_2.$$

Soit $f(r_{12})$, que nous écrirons f_{12} la force d'interaction entre deux molécules, de symétrie sphérique, dont les centres sont à la distance r_{12} ; nous compterons cette force comme positive si elle est attractive; on pourra supposer qu'elle dérive d'un potentiel

$$f_{12} = -\frac{d\Phi_{12}}{dr_{12}}.$$

La composante tangentielle (sur Ox) de l'action exercée par les molécules de dv_2 sur les molécules de dv_1 est

$$\frac{x_2 - x_1}{r_{12}} f_{12} n_2 dv_1 dv_2.$$

La composante relative à toutes les associations possibles des éléments dv_1 et dv_2 s'exprime par une intégrale multiple que l'on simplifie grâce aux remarques suivantes empruntées à J. KIRKWOOD & F. BUFF [37], et A. HARASIMA [28]: si l'on pose

$$x_2 = x_1 + x_{12},$$

$$y_2 = y_1 + y_{12},$$

$$z_2 = z_1 + z_{12},$$

on peut, par une méthode de balayage, faire la somme des actions pour toutes les positions de dv_1 possibles, chacune de ces positions étant d'abord associée à une position de dv_2 telle que x_{12} et r_{12} soient constants.

Cela revient à maintenir d'abord équipollent le segment que joint dv_1 et dv_2 ; ensuite on somme pour les diverses valeurs possibles de x_{12} et r_{12} .

On a ainsi la suite des intégrales

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^0 \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}}{r_{12}} f_{12} n_2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_{12} dy_{12} dz_{12} \\ &= \int_{-\infty}^0 \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}}{r_{22}} f_{12} n_2 dx_1 dz_1 dx_{12} dy_{12} dz_{12}. \end{aligned}$$

en intégrant par rapport à y_1 et où x_1 varie de zéro à $-x_{12}$ (car x_{12} est d'abord constant), l'intégration en x_1 est immédiate :

$$= \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2}{r_{12}^3} f_{12} n_2 dz_1 dx_{12} dy_{12} dz_{12}.$$

Les actions étant symétriques par rapport au plan $x=0$, on peut étendre l'intégration en x_{12} de $-\infty$ à $+\infty$ et diviser par 2; d'où :

$$= \frac{1}{2} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2}{r_{12}^3} f_{12} n_2 dx_{12} dy_{12} dz_{12},$$

qui s'écrit

$$= \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} dz_1 \pi_T(z_1) \quad (\text{cohésion}),$$

en appelant $\pi_T(z_1)$ (cohésion) dz_1 la composante de l'action subie par les molécules de la tranche $(z_1, z_1 + dz_1)$ de la part de toutes les molécules dans le demi-espace des x positifs (fig. 6).

Au contact de la tranche $(z_1, z_1 + dz_1)$ et du demi-

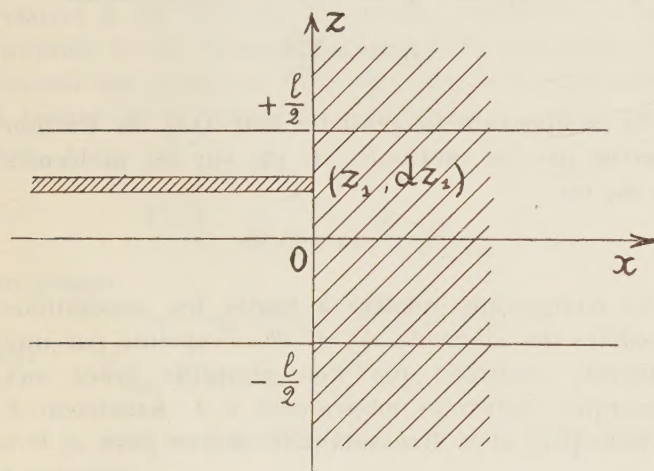


Fig. 6.

ensemble des x positifs on a une pression totale (cinétique) qui se décompose en une pression hydrostatique ordinaire et une pression de cohésion; on a

$$p_T(z_1) = P_c(z_1) (\text{cinétique}) - \pi_T(z_1) (\text{cohésion}),$$

où

$$p_T(z_1) = P_c(z_1) - \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2}{r_{12}^3} f_{12} n_2 dx_{12} dy_{12} dz_{12}.$$

COMPOSANTE NORMALE DE LA PRESSION DE COHÉSION

Proposons-nous de calculer l'action exercée par toutes les molécules situées au-dessus d'un plan de cote z_1 , sur les molécules situées au-dessous et

dans une tranche verticale de section unité (fig. 7); cette section étant limitée par les plans

$$\begin{aligned} x &= -\frac{1}{2} & x &= +\frac{1}{2}, \\ y &= -\frac{1}{2} & y &= +\frac{1}{2}. \end{aligned}$$

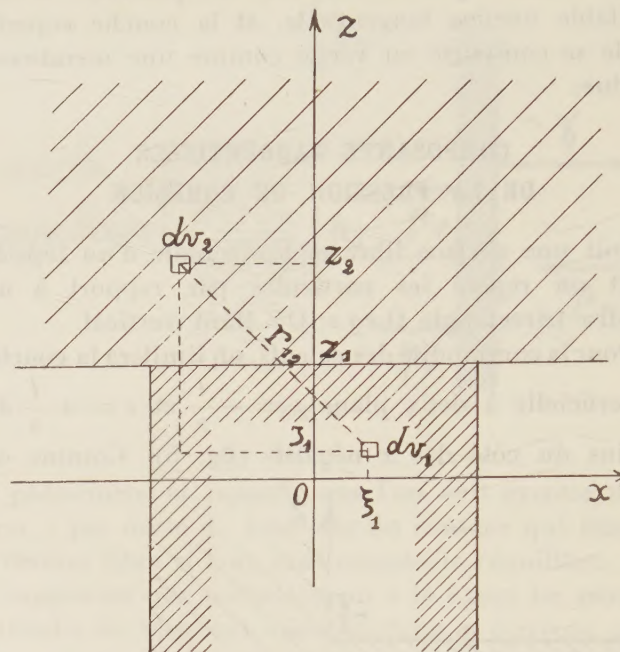


Fig. 7.

En posant

$$\begin{aligned} x_2 &= \xi_1 + x_{12}, \\ y_2 &= \eta_1 + y_{12}, \\ z_2 &= \zeta_1 + z_{12}, \end{aligned}$$

les paires de molécules que l'on peut associer dans les éléments de volume $d\nu_1(\xi_1, \eta_1, \zeta_1)$ et $d\nu_2(x_2, y_2, z_2)$ représentent une action dont la composante normale est

$$\frac{z_{12}}{r_{12}^3} f_{12} n_2(\zeta_1, z_2, r_{12}) d\nu_1 d\nu_2.$$

En utilisant les mêmes procédés de calcul que pour la composante tangentielle, la composante normale de l'interaction moléculaire définie ci-dessus est

$$\int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \int_{-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1-\zeta_1}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} f_{12} n_2 d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 dx_{12} dy_{12} dz_{12}.$$

Les intégrations en ξ_1 et η_1 sont immédiates et l'on obtient

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1-\zeta_1}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} f_{12} n_2 d\zeta_1 dx_{12} dy_{12} dz_{12}.$$

L'intégration peut ensuite s'effectuer en laissant d'abord z_{12} et r_{12} constants, c'est-à-dire que l'on associe à tout élément $d\nu_1$ un élément $d\nu_2$, tel que le segment joignant $d\nu_1$ et $d\nu_2$ reste équipollent;

de ce fait ζ_1 varie de $z_1 - z_{12}$ à z_1 ; ensuite on somme pour toutes les valeurs possibles de z_{12} , lequel peut varier de zéro à $+\infty$. On a donc

$$= \int_{z_1 - z_{12}}^{z_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{12} n_2 d\zeta_1 dx_{12} dy_{12} dz_{12}.$$

Or, si l'on calcule l'action des molécules se trouvant dans le demi-espace situé au-dessous du plan de côte z_1 , sur les molécules se trouvant dans la tranche $x = -\frac{1}{2}$, $x = \frac{1}{2}$, $y = -\frac{1}{2}$, $y = \frac{1}{2}$ située au-dessus du plan z_1 , on doit obtenir nécessairement une expression qui a une valeur égale et opposée, les pressions hydrostatiques qui s'exercent de part et d'autre d'un plan horizontal de côte z_1 étant égales et opposées et les pressions cinétiques également. Cette expression est

$$\int_{z_1}^{z_1 - z_{12}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{12} n_2 d\zeta_1 dx_{12} dy_{12} dz_{12},$$

d'où la valeur de la composante de la pression normale de cohésion

$$= \frac{1}{2} \int_{z_1 - z_{12}}^{z_1} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{12} n_2 d\zeta_1 dx_{12} dy_{12} dz_{12}.$$

Cette expression représente la composante normale de la pression de cohésion à la côte z_1 , soit $\pi_N(z_1)$ (cohésion) et à cette côte z_1 , on a les deux relations

$$P_c(z_1) \text{ (cinétique)} = p_N(z_1) + \pi_N(z_1) \text{ (cohésion)},$$

$$P_c(z_1) \text{ (cinétique)} = p_T(z_1) + \pi_T(z_1) \text{ (cohésion)},$$

en retranchant membre à membre et en remarquant que dans un état d'équilibre l'équipartition de l'énergie cinétique impose l'égalité des composantes de la pression cinétique

$$p_N(z_1) - p_T(z_1) = \pi_T(z_1) \text{ (cohésion)} - \pi_N(z_1) \text{ (cohésion)};$$

d'où, pour la tension superficielle,

$$\begin{aligned} \gamma &= \int_{-\infty}^{+\infty} [p_N(z_1) - p_T(z_1)] dz_1 \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} [\pi_T(z_1) \text{ (cohésion)} - \pi_N(z_1) \text{ (cohésion)}] dz_1. \end{aligned}$$

Dans cette expression le deuxième terme s'écrit, au signe près,

$$\frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{12} d\nu_{12} \int_{-\infty}^{+\infty} dz_1 \int_{z_1 - z_{12}}^{z_1} n_2 d\zeta_1;$$

en lui appliquant la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{x-\alpha}^x f(u) du,$$

on obtient

$$\frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}^2}{r_{12}} f_{12} n_2 dz_1 d\nu_{12};$$

d'où, pour la tension superficielle,

$$\gamma = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2 - z_{12}^2}{r_{12}} f_{12} n_2 dz_1 d\nu_{12}.$$

Cette forme, très générale, ne permet pas de calcul direct de la tension superficielle, mais les résultats précédents peuvent servir de base à une étude de la couche capillaire. Les résultats de cette étude vont permettre de calculer la tension superficielle, après avoir déterminé de façon approchée, la composition de la couche capillaire.

Remarque. — Dans le cas d'un fluide homogène, les expressions trouvées pour les pressions de cohésion normale et tangentielle se réduisent toutes deux à

$$\frac{2}{3} \frac{\pi}{\rho} \int_0^\infty r^3 f(r) n_2 dr.$$

La pression hydrostatique est alors égale à

$$p = k T n_1 - \frac{2}{3} \frac{\pi}{\rho} \int_0^\infty r^3 f(r) n_2 dr.$$

LA COUCHE CAPILLAIRE PLANE : CAS DU CORPS PUR

CONDITION D'ÉQUILIBRE HYDROSTATIQUE

Le fluide est en équilibre dans le récipient qui le contient. La condition d'équilibre hydrostatique exige qu'en l'absence de toute force extérieure, la pression normale soit constante.

On a

$$p_N(z_1) = \text{constante},$$

ou

$$\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = 0.$$

Reprenons l'expression de la composante normale déduite du tenseur des pressions

$$p_N(z_1) = p_{\text{cin}}(z_1) - \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} d\nu_{12} \int_{z_1 - z_{12}}^{z_1} f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} n_2(\zeta, z_{12}, r_{12}) d\zeta.$$

Le terme de pression cinétique se déduit du principe de l'équipartition de l'énergie :

$p_{\text{cin}}(z_1) = k T n_1(z_1)$, où k est la constante de BOLTZMANN et T la température absolue du fluide.

La pression hydrostatique s'écrit

$$p_N(z_1) = k T n_1(z_1) - \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} d\nu_{12} \int_{z_1 - z_{12}}^{z_1} f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} n_2(\zeta, z_{12}, r_{12}) d\zeta.$$

Exprimons la condition d'équilibre hydrostatique :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_N}{\partial z_1} &= k T \frac{\partial n_1}{\partial z_1} - \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} [n_2(z_1, z_{12}, r_{12}) \\ &\quad - n_2(z_1 - z_{12}, z_{12}, r_{12})] d\nu_{12} \\ &= k T \frac{\partial n_1}{\partial z_1} - \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} n_1(z_1) n_1(z_1 + z_{12}) g(r_{12}) d\nu_{12} \\ &\quad + \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} n_1(z_1 - z_{12}) n_1(z_1) g(r_{12}) d\nu_{12}. \end{aligned}$$

Déterminons la valeur de cette deuxième intégrale. Pour cela on va poser

$$u_{12} = -z_{12},$$

d'où

$$du_{12} = -dz_{12},$$

$$dV_{12} = dx_{12} dy_{12} du_{12} = -d\nu_{12}.$$

L'intégrale va s'écrire

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{+\infty}^{-\infty} f_{12} \frac{u_{12}}{r_{12}} n_1(z_1 + u_{12}) n_1(z_1) g(r_{12}) dV_{12} \\ = -\frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} \frac{u_{12}}{r_{12}} n_1(z_1) n_1(z_1 + u_{12}) g(r_{12}) dV_{12}. \end{aligned}$$

Cette dernière intégrale est identique, aux notations près, à

$$-\frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} n_1(z_1) n_1(z_1 + z_{12}) g(r_{12}) d\nu_{12},$$

et la valeur de $\frac{\partial p_N}{\partial z_1}$ est donc

$$\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = k T \frac{\partial n_1}{\partial z_1} - \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} n_2(z_1, z_{12}, r_{12}) d\nu_{12}.$$

La condition d'équilibre hydrostatique $\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = 0$, s'exprime par la relation

$$k T \frac{\partial n_1}{\partial z_1} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} n_2 d\nu_{12}.$$

Cette relation n'est autre que la relation d'YVON [66], dans le cas particulier où les propriétés du fluide ne varient que suivant une direction.

On a supposé pour l'instant qu'aucun champ de force intérieur n'agissait sur le fluide. Considérons maintenant un champ de force extérieur qui ne devra avoir qu'une composante verticale pour maintenir la symétrie de la couche capillaire.

Soit $Z_1(z_1)$ la force qui agit sur une molécule située à la côte z_1 . La condition d'équilibre hydrostatique donne

$$\frac{\partial p_N}{\partial z_1} - n_1 Z_1 = 0,$$

ou

$$\frac{1}{n_1} \frac{\partial n_1}{\partial z_1} = \frac{1}{kT} \left[Z_1 + \frac{1}{n_1} \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} n_2 d\nu_{12} \right].$$

On retrouve la relation d'YVON liant n_1 et n_2 dans un fluide en équilibre comme conséquence de l'équilibre hydrostatique du fluide dans la couche capillaire.

EXISTENCE DE LA COUCHE CAPILLAIRE

La description thermodynamique des phénomènes capillaires suppose que les deux phases, liquide et vapeur, ne sont séparées que par un plan, les propriétés des deux phases étant celles de la phase massive jusqu'au plan de séparation. Ce plan contient les molécules du corps nécessaires pour vérifier la condition suivante : la masse totale du corps contenue dans le récipient est égale à la somme des masses du corps dans chaque phase et de la masse superficielle.

En 1937, FOWLER [24] a utilisé, pour établir une théorie de la tension superficielle, le schéma suivant de la couche capillaire.

La densité particulaire n_1^0 du fluide est constante

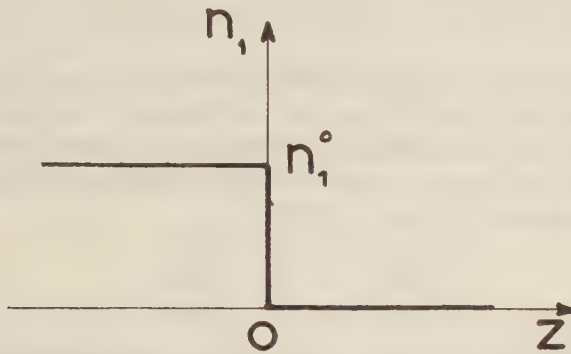


Fig. 8.

et égale à la densité du liquide n_1 jusqu'au plan $z = 0$, elle est nulle au-dessus de ce plan (fig. 8).

FOWLER calcule le travail nécessaire pour éloigner à l'infini deux demi-colonnes d'un tel fluide (fig. 9), et égale ce travail par unité de surface à la variation d'énergie libre, donc à la tension superficielle.



Fig. 9.

Il obtient ainsi des valeurs numériques pour la tension superficielle de divers liquides.

Ce schéma de couche capillaire ne peut se justifier du point de vue mécanique.

HARASIMA [28] a déjà indiqué que dans ces conditions la pression normale subissait une discontinuité à la surface. On va montrer qu'au voisinage de la surface, la condition d'équilibre hydrostatique n'est pas vérifiée, et on va calculer la contrainte qu'il faut appliquer au fluide pour maintenir cet état.

Reprenons, dans le cadre des hypothèses de FOWLER, le calcul de la composante normale π_N de la pression de cohésion

$$\pi_N = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} d\nu_{12} \int_{z_1-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{12} n_2 d\zeta.$$

Les hypothèses faites donnent à la densité de paires n_2 les valeurs suivantes :

$$n_2(\zeta, z_{12}, r_{12}) = (n_1^0)^2 g(r_{12}),$$

si les deux conditions $z_1 < 0$ et $z_1 + z_{12} < 0$ sont remplies et $n_2(\zeta, z_{12}, r_{12}) = 0$ si l'une au moins de ces conditions n'est pas remplie.

On peut tenir compte de ces conditions pour modifier les limites d'intégration dans le calcul de π_N . On a toujours $z_{12} < -z_1$.

On obtient

$$\pi_N = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{-z_1} d\nu_{12} \int_{z_1-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{12} n_2 d\zeta.$$

ζ doit être négatif, donc $z_1 - z_{12}$ également, $z_1 - z_{12} < 0$.

Si z_{12} est inférieur à z_1 , $z_1 - z_{12}$ est positif et la limite inférieure de la deuxième intégrale est 0.

On a

$$\begin{aligned} \pi_N = \frac{n_1^0}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{-z_1} d\nu_{12} \int_{z_1-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{12} g(r_{12}) d\zeta \\ + \frac{n_1^0}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{-z_1} d\nu_{12} \int_0^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{12} g(r_{12}) d\zeta. \end{aligned}$$

Une première intégration portant sur ζ donne

$$\begin{aligned} \pi_N = \frac{n_1^0}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{-z_1} \frac{z_{12}^2}{r_{12}} f_{12} g(r_{12}) d\nu_{12} \\ + \frac{n_1^0}{2} z_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{-z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{12} g(r_{12}) d\nu_{12}. \end{aligned}$$

Pour calculer ces deux intégrales, on va utiliser un système de coordonnées sphériques r, θ, φ pour exprimer x_{12}, y_{12}, z_{12} .

Posons

$$\begin{aligned} d\nu_{12} &= r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi, \\ z_{12} &= r \cos \theta, \\ r_{12} &= r. \end{aligned}$$

D'autre part, soit θ l'angle compris entre 0 et π , tel que

$$\cos \theta_1 = \frac{z_1}{r}.$$

Ce changement de variable donne

$$\begin{aligned} \pi_N = \frac{n_1^0}{2} \int_0^{-z_1} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{r^2 \cos^2 \theta}{r} f_{12}(r) g(r) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \\ + \frac{n_1^0}{2} \int_{-z_1}^{+\infty} \int_{\pi-\theta_1}^{\theta_1} \int_0^{2\pi} \frac{r^2 \cos^2 \theta}{r} f_{12}(r) g(r) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \\ + \frac{n_1^0}{2} z_1 \int_{-z_1}^{+\infty} \int_{\theta_1}^\pi \int_0^{2\pi} \frac{r \cos \theta}{r} f_{12}(r) g(r) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi. \end{aligned}$$

L'intégration par rapport à φ est immédiate, $\int_0^{2\pi} d\varphi$ est égal à 2π , et il suffit de multiplier chacune des intégrales par 2π .

Intégrons par rapport à θ .

$$\begin{aligned}\pi_N = & \pi n_1^0 \int_0^{-z_1} r^3 f_{12} g \left[-\frac{1}{3} \cos^3 \theta \right]_0^\pi dr \\ & + \pi n_1^0 \int_{-z_1}^\infty r^3 f_{12} g \left[-\frac{1}{3} \cos^3 \theta \right]_{\pi-\theta_1}^{\theta_1} dr \\ & + \pi n_1^0 z_1 \int_{-z_1}^\infty r^3 f_{12} g \left[-\frac{1}{2} \cos^2 \theta \right]_{\theta_1}^\pi dr.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\pi_N = & \frac{2\pi}{3} n_1^0 \int_0^{-z_1} r^3 f_{12} g dr - \frac{2\pi}{3} n_1^0 \int_{-z_1}^{+\infty} r^3 f_{12} g \frac{z_1^3}{r^3} dr \\ & + \frac{\pi}{2} n_1^0 z_1 \int_{-z_1}^{+\infty} r^3 f_{12} g \left[\frac{z_1^3}{r^3} - 1 \right] dr.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\pi_N = & \frac{2\pi}{3} n_1^0 \int_0^{-z_1} r^3 f_{12} g dr - \frac{\pi}{2} n_1^0 z_1 \int_{-z_1}^{+\infty} r^3 f_{12} g dr \\ & - \frac{\pi}{6} n_1^0 z_1^3 \int_{-z_1}^{+\infty} f_{12} g dr.\end{aligned}$$

Rappelons l'expression de la pression à l'intérieur d'une phase homogène de densité particulière n_1^0 ,

$$p_0 = kT n_1^0 - \frac{2\pi}{3} n_1^0 \int_0^{+\infty} r^3 f_{12} g(r) dr.$$

On a donc

$$\begin{aligned}p_N = & kT n_1^0 - \pi_N, \\ p_N = & p_0 + \frac{2\pi}{3} n_1^0 \int_{-z_1}^{+\infty} r^3 f_{12} g(r) dr \\ & + \frac{\pi}{2} z_1 n_1^0 \int_{-z_1}^{+\infty} r^3 f_{12} g(r) dr \\ & + \frac{\pi}{6} z_1^3 n_1^0 \int_{-z_1}^{+\infty} f_{12} g(r) dr.\end{aligned}$$

A la surface de séparation ($z_1 = 0$), la pression de cohésion π_N est nulle et la pression normale pour ce plan se réduit à $p_N = kT n_1^0$. C'est le résultat déjà indiqué par HARASIMA [28]. Avec les hypothèses faites, la pression hydrostatique subit une discontinuité à la surface.

Calculons maintenant $\frac{\partial p_N}{\partial z_1}$, cette quantité devrait

être nulle pour permettre la vérification de la condition d'équilibre hydrostatique

$$\begin{aligned}\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = & \frac{\partial p_0}{\partial z_1} + \frac{2\pi}{3} n_1^0 [r^3 f_{12} g(r)]_{-z_1} + \frac{\pi}{2} n_1^0 \int_{-z_1}^{+\infty} r^3 f_{12} g(r) dr \\ & + \frac{\pi}{2} z_1^3 n_1^0 \int_{-z_1}^{+\infty} f_{12} g(r) dr + \frac{\pi}{2} z_1 n_1^0 [r^3 f_{12} g(r)]_{-z_1} \\ & + \frac{\pi}{6} z_1^3 n_1^0 [f_{12} g(r)]_{-z_1}.\end{aligned}$$

La fonction de force $f_{12}(r)$ est nulle pour $r = \infty$, même si elle est multipliée par r^3 . On obtient

$$\begin{aligned}\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = & \frac{\pi}{2} n_1^0 \int_{-z_1}^{+\infty} (r^3 + z_1^3) f_{12} g(r) dr \\ & - n_1^0 z_1^3 f_{12}(z_1) g(z_1) \left[\frac{2\pi}{3} - \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{6} \right] \\ = & \frac{\pi}{2} n_1^0 \int_{-z_1}^{+\infty} (r^3 + z_1^3) f_{12} g(r) dr.\end{aligned}$$

Cette dérivée ne peut pas être nulle quel que soit z_1 . Il en résulte que le liquide de FOWLER n'est pas en équilibre hydrostatique. Ce liquide ne peut exister que si un champ de force lui est appliqué, la force par molécule à la côte z_1 étant

$$\frac{\pi}{2} n_1^0 \int_{-z_1}^{+\infty} (r^3 + z_1^3) f_{12} g(r) dr.$$

Pour un liquide en équilibre uniquement sous l'action de son propre poids, il résulte, des considérations précédentes, qu'il existe une zone où les propriétés du fluide sont différentes des propriétés à l'état massif, et cette zone est justement la couche capillaire.

Remarque. — Dans les calculs précédents, on a supposé nulle la densité particulière de la phase gazeuse. L'introduction de cette densité qui est toujours faible, sauf au voisinage du point critique, ne change pratiquement rien aux calculs précédents.

DÉTERMINATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE PAR DES MÉTHODES APPROCHÉES

RELATION ENTRE LA TENSION SUPERFICIELLE ET LA VARIATION DE LA DENSITÉ PARTICULAIRE

Formule de Rocard.

L'expression très-générale de KIRKWOOD & BUFF [37] donnant la tension superficielle

$$\gamma = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} \frac{x_{12}^2 - z_{12}^2}{r_{12}} n_2 dz_1 d\nu_{12}$$

ne peut être utilisée directement pour calculer la tension superficielle dans des exemples précis. Cette expression peut être reliée à une formule signalée par ROCARD [59] :

$$\gamma = \frac{1}{30} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{dn_1}{dz_1} \right)^2 dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} g(r_{12}) r_{12}^3 d\nu_{12}.$$

Pour cela on peut remarquer que $n_2(z_1, z_{12}, r_{12})$ peut être séparé en deux parties, l'une $n_1(z_1) n_1(z_1 + z_{12})$ ne dépendant que de z_1 et de z_{12} , l'autre $g(r_{12})$ qui est uniquement fonction de r_{12} .

$n_1(z_1 + z_{12})$ peut se développer en fonction de z_{12} ,

$$n_1(z_1 + z_{12}) = n_1(z_1) + z_{12} \frac{\partial n_1}{\partial z_1} + \frac{z_{12}^2}{2!} \frac{\partial^2 n_1}{\partial z_1^2} + \frac{z_{12}^3}{3!} \left(\frac{\partial^3 n_1}{\partial z_1^3} \right) \dots$$

où n_1 et ses dérivées sont prises pour la valeur z_1 .

Par suite du faible rayon des forces d'interaction moléculaires, on peut limiter le développement en série au terme d'ordre 3, z_{12} devant rester très-petit.

On a

$$n_1(z_1) n_1(z_1 + z_{12}) = n_1^2(z_1) + z_{12} n_1 \frac{\partial n_1}{\partial z_1} + \frac{z_{12}^2}{2!} n_1 \frac{\partial^2 n_1}{\partial z_1^2} + \frac{z_{12}^3}{3!} n_1 \frac{\partial^3 n_1}{\partial z_1^3}.$$

L'expression donnant la tension superficielle γ devient

$$\gamma = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} g \frac{x_{12}^2}{r_{12}} \left[n_1^2 + z_{12} n_1 \frac{\partial n_1}{\partial z_1} + \dots \right] dz_1 d\nu_{12} \\ - \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} g \frac{z_{12}^2}{r_{12}} \left[n_1^2 + z_{12} n_1 \frac{\partial n_1}{\partial z_1} + \dots \right] dz_1 d\nu_{12},$$

les intégrales portant sur $d\nu_{12}$ étant étendues à l'espace, celles portant sur dz_1 étant étendues de $-\infty$ à $+\infty$. Cette expression peut s'écrire

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} n_1^2 dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} g \frac{x_{12}^2}{r_{12}} d\nu_{12} \\ + \sum_{p=1}^{p=3} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n_1}{p!} \frac{\partial^p n_1}{\partial z_1^p} dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} \frac{x_{12}^2}{r_{12}} z_{12}^p d\nu_{12} \\ - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} n_1^2 dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} g \frac{z_{12}^2}{r_{12}} d\nu_{12} \\ - \sum_{p=1}^{p=3} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{n_1}{p!} \frac{\partial^p n_1}{\partial z_1^p} dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} g \frac{z_{12}^{p+2}}{r_{12}} d\nu_{12}.$$

Les intégrales portant sur $d\nu_{12}$ sont étendues à tout l'espace. Il en résulte que lorsque p est impair ($p=1$ et $p=3$), les intégrales correspondantes sont nulles par raison de symétrie. Pour les intégrales où p est pair on peut remplacer $x_{12}^2 z_{12}^p$ et z_{12}^{p+2} ($p=0, p=2$) par leurs valeurs moyennes

$$\overline{x_{12}^2} = \overline{z_{12}^2} = \frac{r_{12}^2}{3} \quad \overline{z_{12}^4} = \frac{r_{12}^4}{5} \quad \overline{x_{12}^2 z_{12}^2} = \frac{r_{12}^4}{15}.$$

γ se réduit alors à

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2!} \left[\frac{1}{15} - \frac{1}{5} \right] \int_{-\infty}^{+\infty} n_1 \frac{\partial^3 n_1}{\partial z_1^3} dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} g r_{12}^3 d\nu_{12} \\ = -\frac{1}{30} \int_{-\infty}^{+\infty} n_1 \frac{\partial^3 n_1}{\partial z_1^3} dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} g r_{12}^3 d\nu_{12}.$$

La première intégrale peut se calculer par partie

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n_1 \frac{\partial^3 n_1}{\partial z_1^3} dz_1 = \left[n_1 \frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right)^2 dz_1.$$

$\frac{\partial n_1}{\partial z_1}$ est nul en dehors de la couche capillaire. On a

$$\gamma = \frac{1}{30} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right)^2 dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{12} g r_{12}^3 d\nu_{12}. \quad (\text{Formule de ROCARD.})$$

Cette formule se simplifie si on considère des molécules impénétrables ou à pénétrabilité limitée. La fonction $g(r)$ a les valeurs suivantes :

$$g(r_{12}) = 0 \quad \text{si} \quad r < \sigma, \\ g(r_{12}) = 1 \quad \text{si} \quad r > \sigma,$$

σ est le rayon de la sphère d'impénétrabilité. Si l'on tient compte des forces répulsives entre molécules pour des distances très faibles, en supposant les molécules à pénétrabilité limitée, le rayon σ est évidemment inférieur à la valeur r_0 qui annule la force f_{12} ,

On peut remarquer d'autre part qu'en dehors de la couche capillaire, la dérivée de la densité particulière $\frac{\partial n_1}{\partial z_1}$ est nulle, et on peut par conséquent restreindre les limites d'intégration de l'intégrale correspondante à la couche capillaire. On a

$$\gamma = \frac{1}{30} \int_1^2 \left(\frac{dn_1}{dz_1} \right)^2 dz_1 \iiint f_{12} g(r_{12}) r_{12}^2 d\nu_{12},$$

1 et 2 symbolisant la phase liquide et la phase vapeur.

Remarques sur le résultat précédent. — Le développement en série de $n_1(z_1 + z_{12})$ en fonction de z_{12} a été le point de départ de la démonstration précédente. On s'est limité aux termes d'ordre 3. Si l'on considère les termes d'ordre supérieur, γ s'exprime par une série dont le terme général est

$$k \int_{-\infty}^{+\infty} n_1 \frac{\partial n_1^{2m}}{(\partial z_1)^{2m}} dz_1 \iiint f_{12} r_{12}^{2m+1} d\nu_{12},$$

ou, après intégrations successives par parties,

$$k' \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\partial n_1^m}{\partial z_1^m} \right)^2 dz_1 \iiint f_{12} r_{12}^{2m+1} d\nu_{12},$$

où k est un coefficient numérique et k' est égal à $+k$ ou à $-k$, suivant les valeurs de m . Or l'intégrale portant sur $d\nu_{12}$ est divergente pour des lois de force en $1/r^p$ dès que $2m+1$ est supérieur à $p-1$.

γ se présente comme une somme de termes dont seuls les tous premiers termes sont finis, et cependant γ reste fini. En se limitant au premier terme, ROCARD [39] a obtenu des résultats numériques intéressants, et cette solution approchée est suffisante pour décrire les phénomènes de tension superficielle, par suite du faible rayon d'action des forces moléculaires.

DÉTERMINATION

DE LA DENSITÉ DANS LA COUCHE CAPILLAIRE

Une méthode analogue à celle qui a été utilisée dans le paragraphe précédent va permettre d'intégrer de façon approchée l'équation donnant la densité particulière dans la couche capillaire.

Reprenons la formule d'YVON :

$$(1) \quad k T \frac{\partial n_1}{\partial z_1} = \iiint f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} n_2 d\nu_{12},$$

Supposons les molécules impénétrables ou à pénétrabilité limitée et prenons comme fonction de répartition

$$g(r) = 1 \quad \text{si} \quad r > \sigma, \\ g(r) = 0 \quad \text{si} \quad r < \sigma,$$

σ étant le rayon de la sphère d'impénétrabilité.

L'équation (1) s'écrit

$$(2) \quad k T \frac{\partial n_1}{\partial z_1} = \iiint f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} n_1(z_1) n_1(z_1 + z_{12}) d\nu_{12},$$

cette intégrale étant étendue à tout l'espace extérieur à la sphère d'impénétrabilité. Utilisons le développement en série de $n_1(z_1 + z_{12})$ en fonction de z_{12} :

$$(3) \quad k T \frac{\partial n_1}{\partial z_1} = n_1(z_1) \iiint f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} \left(n_1 + \sum \frac{z_{12}^m}{m!} \frac{\partial n_1^m}{\partial z_1^m} \right) d\nu_{12}.$$

Dans ce développement en série tous les termes de rang pair, c'est-à-dire tels que $m = 2p$, sont nuls par raison de symétrie.

L'expression se réduit à

$$(4) \quad k T \frac{\partial n_1}{\partial z_1} = n_1(z_1) \iiint f_{12} \sum \frac{z_{12}^{2p+1}}{r_{12}} \frac{1}{(2p+1)!} \frac{\partial n_1^{2p+1}}{\partial z_1^{2p+1}} d\nu_{12}.$$

En ne considérant comme variable que z_1 , n_1 est uniquement fonction de la cote z_1 . Si on se limite aux dérivées du troisième ordre dans le développement en série de n_1 en fonction de z_{12} , on obtient

$$(5) \quad k T \frac{dn_1}{dz_1} = n_1 \frac{dn_1}{dz_1} \iiint f_{12} \frac{z_{12}}{r_{12}} d\nu_{12} \\ + \frac{1}{6} n_1 \frac{d^3 n_1}{dz_1^3} \iiint f_{12} \frac{z_{12}^3}{r_{12}} d\nu_{12}.$$

Remplaçons, dans ces équations, z_{12}^2 et z_{12}^4 par leurs valeurs moyennes, prises pour toutes les orientations possibles du vecteurs $\vec{M_1 M_2}$:

$$\overline{z_{12}^2} = \frac{1}{3} r_{12}^2,$$

$$\overline{z_{12}^4} = \frac{1}{5} r_{12}^4,$$

et l'on pose

$$C_1 = \frac{1}{3 k T} \iiint f_{12} r_{12} d\nu_{12},$$

$$C_2 = \frac{1}{30 k T} \iiint f_{12} r_{12}^3 d\nu_{12},$$

les intégrales portant sur $d\nu_{12}$ étant étendues à tout l'espace extérieur à la sphère d'impénétrabilité.

L'équation (5) est une équation différentielle en n_1 du troisième ordre :

$$(6) \quad n_1' = C_1 n_1 n_1' + C_2 n_1 n_1''',$$

où les dérivées sont prises par rapport à z_1 . Cette équation dont la solution $n_1(z_1)$ représente de façon approchée la densité particulière à travers la couche

capillaire ne contient pas de façon explicite la variable z_1 .

On peut, pour l'intégrer, poser

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad n'_1 &= u(n_1); \\ n''_1 &= u \cdot u', \\ n'''_1 &= (u u'' + u'^2) u. \end{aligned}$$

L'équation (6) se transforme en une équation différentielle du second ordre en n_1 et u :

$$(7) \quad u(1 - C_1 n_1) - C_2 n_1 u(u u'' + u'^2) = 0.$$

Cette équation se divise en deux parties :

$$(8) \quad \begin{cases} u = 0, \\ 1 - C_1 n_1 - C_2 n_1 (u u'' + u'^2) = 0. \end{cases}$$

La solution $u = 0$, c'est-à-dire $n'_1 = 0$, correspond au cas de la phase homogène où la densité particulière n_1 est constante.

Pour chercher une solution à l'équation (8), on va poser

$$n'_1 = u' u = v(n_1).$$

En dérivant par rapport à n_1 , on obtient

$$u u'' + u'^2 = v'(n_1);$$

d'où l'équation

$$(9) \quad 1 - C_1 n_1 - C_2 n_1 v' = 0.$$

Cette équation différentielle est une équation à variables séparées :

$$dv = \frac{1 - C_1 n_1}{C_2 n_1} dn_1.$$

Par intégration on obtient

$$(10) \quad v = \frac{1}{C_2} L n_1 - \frac{C_1}{C_2} n_1 + K_1 = u' u.$$

Cette équation différentielle en u est encore une équation à variable séparées :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} d(u^2) &= \left[\frac{1}{C_2} L n_1 - \frac{C_1}{C_2} n_1 + K_1 \right] dn_1, \\ u^2 = (n'_1)^2 &= 2 \left[\left[\frac{1}{C_2} (n_1 L n_1 - n_1) \right] - \frac{C_1}{C_2} \frac{n_1^2}{2} + K_1 n_1 + K_2 \right], \end{aligned}$$

où K_1 et K_2 sont deux constantes d'intégration.

On a ainsi exprimé n'_1 en fonction de n_1 .

Cette expression peut également s'écrire

$$\frac{(n'_1)^2}{2} = \frac{1}{C_3} n_1 L n_1 - \frac{C_1}{2 C_3} n_1^2 + K'_1 n_1 + K_2,$$

en posant

$$K'_1 = K_1 - \frac{1}{C_3}.$$

Les deux constantes K'_1 et K_2 sont déterminées par les conditions aux limites de la couche capillaire :

dans la phase liquide comme dans la phase vapeur, la densité particulière n_1 est constante. Donc pour les valeurs n'_1 et n''_1 de la densité particulière du corps dans ces phases, n'_1 doit être nul. Si l'on connaît ces densités, on obtient un système de deux équations à deux inconnues, K'_1 et K_2 , qui permet de déterminer les deux constantes.

Les tables de constantes donnent la masse spécifique du liquide, parfois celle de la vapeur. Si celle-ci n'est pas donnée, on a évalué la densité de la vapeur en l'assimilant à un gaz parfait.

Des applications numériques portant sur le tétrachlorure de carbone, le mercure, l'hélium et l'argon ont été faites. On peut les classer en deux catégories suivant les hypothèses faites sur la loi de force,

Dans un premier groupe d'applications, on a supposé que les molécules sont impénétrables et que la loi de force intermoléculaire est une loi en $1/r^7$.

L'intégrale $I_1 = \int_{\sigma}^{\infty} r^3 f(r) 4\pi dr$ est égale à $\frac{6a}{N^2}$, a étant la constante de VAN DER WAALS. Cette constante est liée aux constantes critiques par la relation $a = 3p_c V_c^2$.

L'intégrale $-I_3 = \int_{\sigma}^{\infty} r^5 f(r) 4\pi dr$ est égale à $\frac{6a}{N^2} \sigma^2 \cdot \lambda$, λ étant égal, pour une loi de force en $1/r^n$, à $\frac{n-4}{n-6}$. Pour $n = 7$ on a $\lambda = 3$.

Dans le deuxième groupe d'applications on a supposé que le potentiel des forces intermoléculaires était un potentiel de LEMNARD-JONES, de la forme $\frac{\alpha}{r^m} - \frac{\beta}{r^n}$. Le rayon de la sphère d'impénétrabilité, σ , étant fixé, les intégrales portant sur $r^3 f(r)$ et sur $r^5 f(r)$ sont calculées directement ou graphiquement. Le rapport $\frac{I_3}{I_1}$ est toujours proportionnel à σ^2 , mais le facteur λ n'est plus égal à 3.

Pour chaque corps et chaque modèle choisi, on détermine $\frac{dn_1}{dz_1}$ en fonction de n_1 , puis on construit la courbe $n_1 = f(z_1)$ pour une série d'intervalles Δn_1 de la densité particulière, en posant $\Delta z_1 = \Delta n_1 \left/ \left(\frac{dn_1}{dz_1} \right) \right.$, la dérivée étant prise pour la valeur moyenne de n_1 dans l'intervalle Δz_1 . A partir de ces résultats, on trace la courbe $\left(\frac{dn_1}{dz_1} \right)^2 = \varphi(z_1)$ et on mesure l'aire correspondant à l'intégrale $I = \int_1^2 \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right)^2 dz_1$. La tension superficielle γ est égale à $C_3 k T \cdot I$.

Les valeurs numériques nécessaires ont été prises dans les tables de constantes de la Société française de Physique, dans le « Handbook of Physics and Chemistry », dans le traité de chimie de « PASCAL ».

Les résultats obtenus sont les suivants [voir pages suivantes ⁽¹⁾].

Les lois de force du type LENNARD-JONES donnent, pour la tension superficielle, des valeurs trop grandes. Les lois de force en $1/r^7$ donnent des valeurs trop faibles.

Dans le cas de l'argon, on obtient une excellente vérification de la théorie précédente en adoptant,

comme rayon de la sphère de protection, $\sigma = 3,17 \text{ \AA}$.

Dans tous les cas, les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Elles confirment l'intérêt de la méthode utilisée pour déterminer la tension superficielle; ROCARD [59], en s'appuyant sur l'équation d'état, avait déjà obtenu d'excellents résultats numériques en utilisant ce procédé.

HÉLIUM

$$T = 4^{\circ}22 \text{ K.}$$

$$\sigma = 2,63 \text{ \AA.}$$

$$\text{Loi de force [60] : } f(r) = \frac{6\alpha\sigma^6}{r^7} - \frac{12\alpha\sigma^{12}}{r^{12}} \quad (\alpha = 3,25 \cdot 10^{-15} \text{ G. C. S.}).$$

$$C_1 = 8,54 \cdot 10^{-22},$$

$$C_2 = 3,80 \cdot 10^{-20},$$

$$K_1 = -1,11 \cdot 10^{27},$$

$$K_2 = -4,06 \cdot 10^{57}.$$

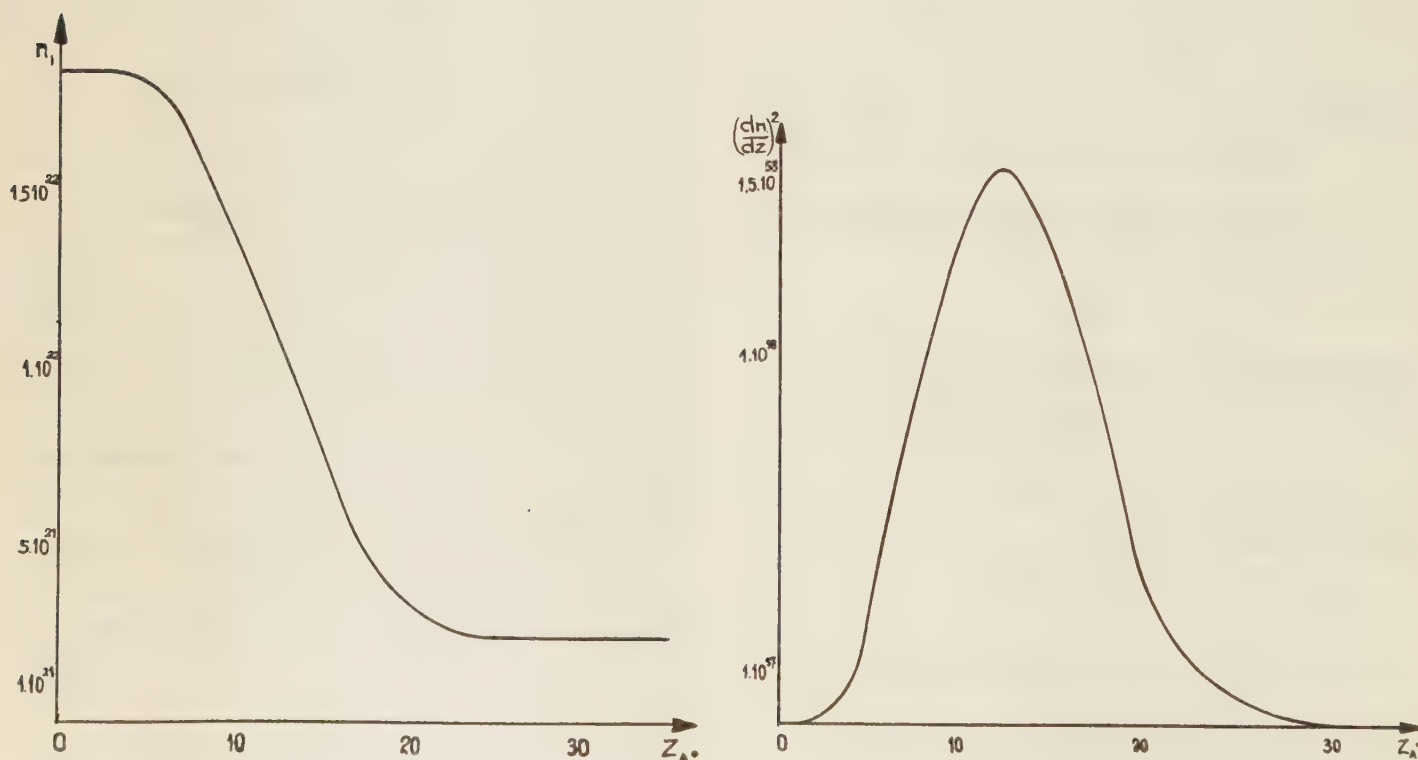


Fig. 10.

σ observé : 0,98 d/cm.

σ calculé : 2,90 d/cm.

⁽¹⁾ Les valeurs de C_1 , C_2 , K_1 et K_2 sont exprimées en G. C. S.

TÉTRACHLORURE DE CARBONE

$$T = 293^{\circ} \text{ K.}$$

$$\sigma = 5,87 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{Loi de force en } \frac{1}{r^2}.$$

$$C_1 = 1,40 \cdot 10^{-21}.$$

$$K_1' = -3,35 \cdot 10^{27}.$$

$$C_3 = 1,36 \cdot 10^{-26}.$$

$$K_3 = 8,34 \cdot 10^{54}.$$

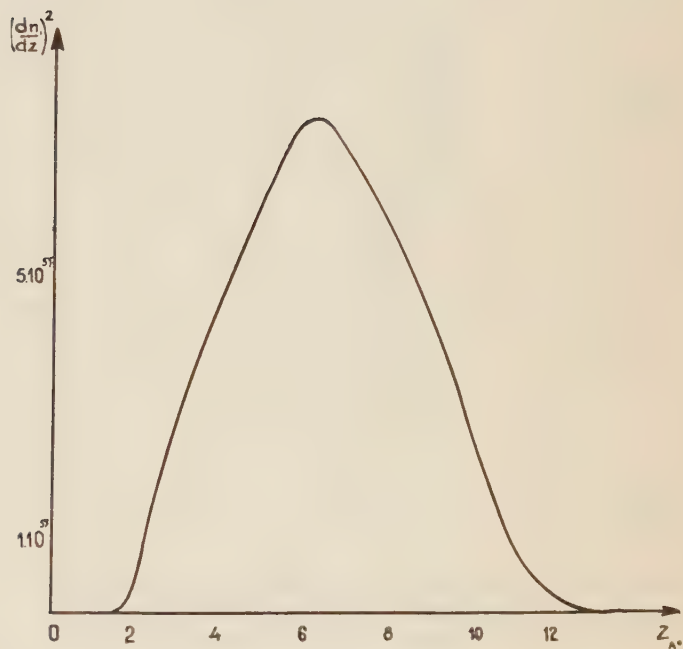
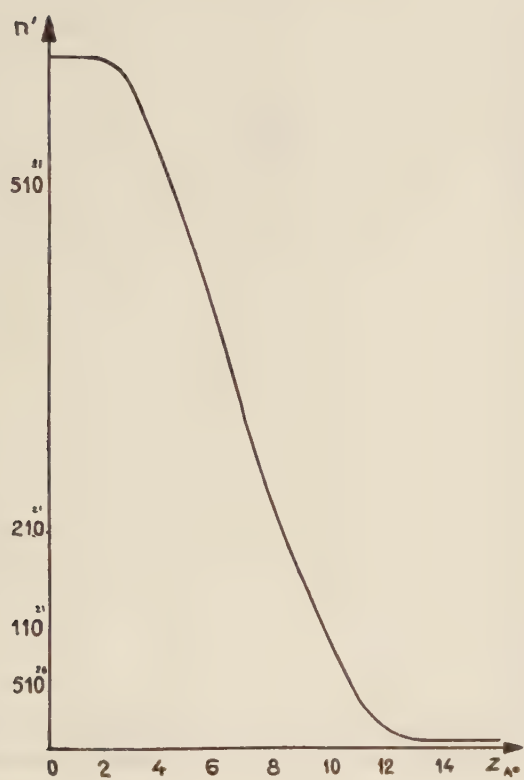


Fig. 11.

$$\gamma \text{ observé} = 26,8 \text{ d/cm.}$$

$$\gamma \text{ calculé} = 6 \text{ d/cm.}$$

TÉTACHLORURE DE CARBONE

$$T = 293^{\circ} \text{ K.}$$

$$\sigma = 4,91 \text{ Å.}$$

$$\text{Loi de force [49]} f_d = 2,23 \cdot 10^{-61} \frac{r - r_0}{r^{8,8}} \quad \text{avec } r_0 = 5,68 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$C_1 = 3,00 \cdot 10^{-21}.$$

$$C_2 = 4,65 \cdot 10^{-26}.$$

$$K_1' = -8,62 \cdot 10^{26}.$$

$$K_2 = 1,175 \cdot 10^{54}.$$

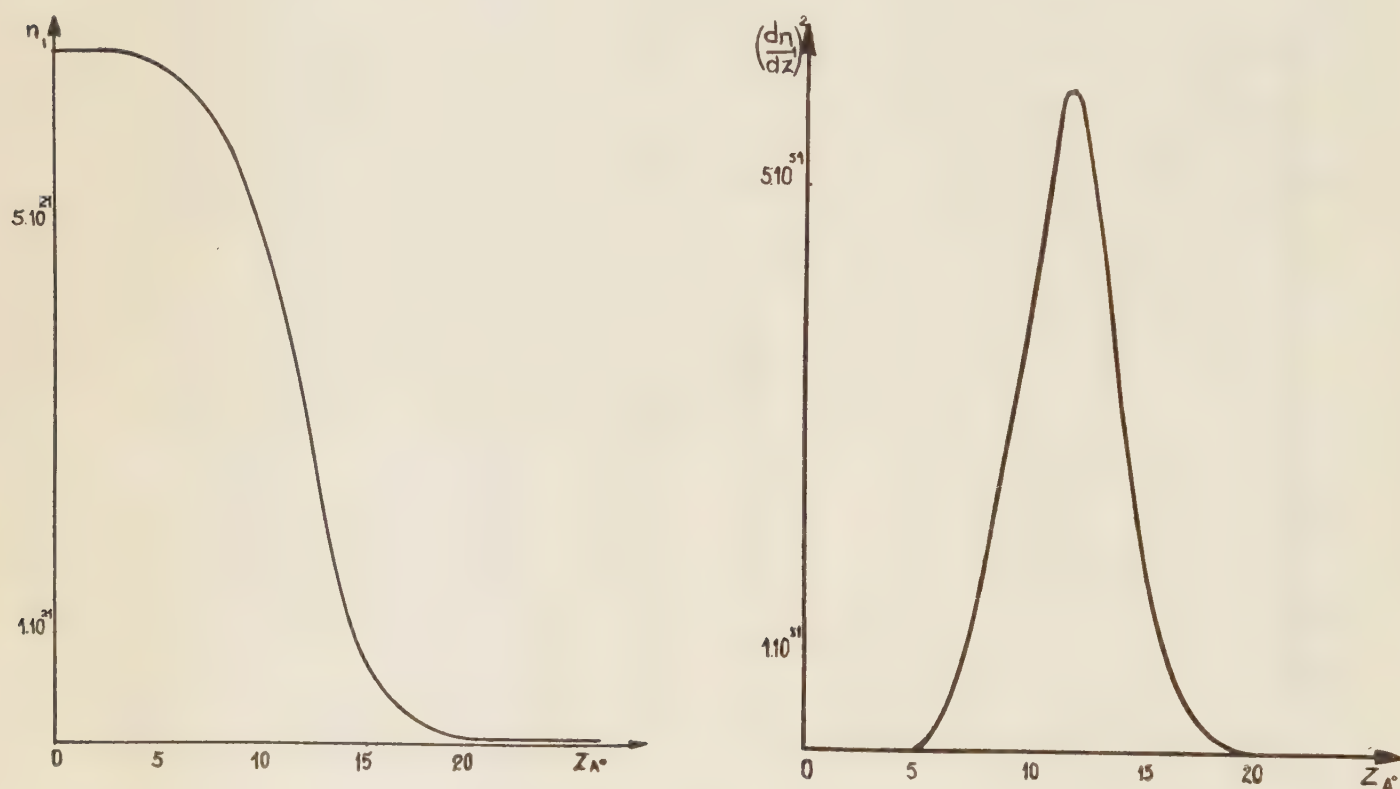


Fig. 12.

γ observé : 26,8 d/cm.

γ calculé : 15 d/cm.

MERCURE

$$T = 293^{\circ} \text{ K.}$$

$$\sigma = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Loi de force en $\frac{1}{r^2}$.

$$C_1 = 2,31 \cdot 10^{-21}.$$

$$K'_1 = -4,91 \cdot 10^{26}.$$

$$C_2 = 8,44 \cdot 10^{-27}.$$

$$K_2 = -1,15 \cdot 10^{54}.$$

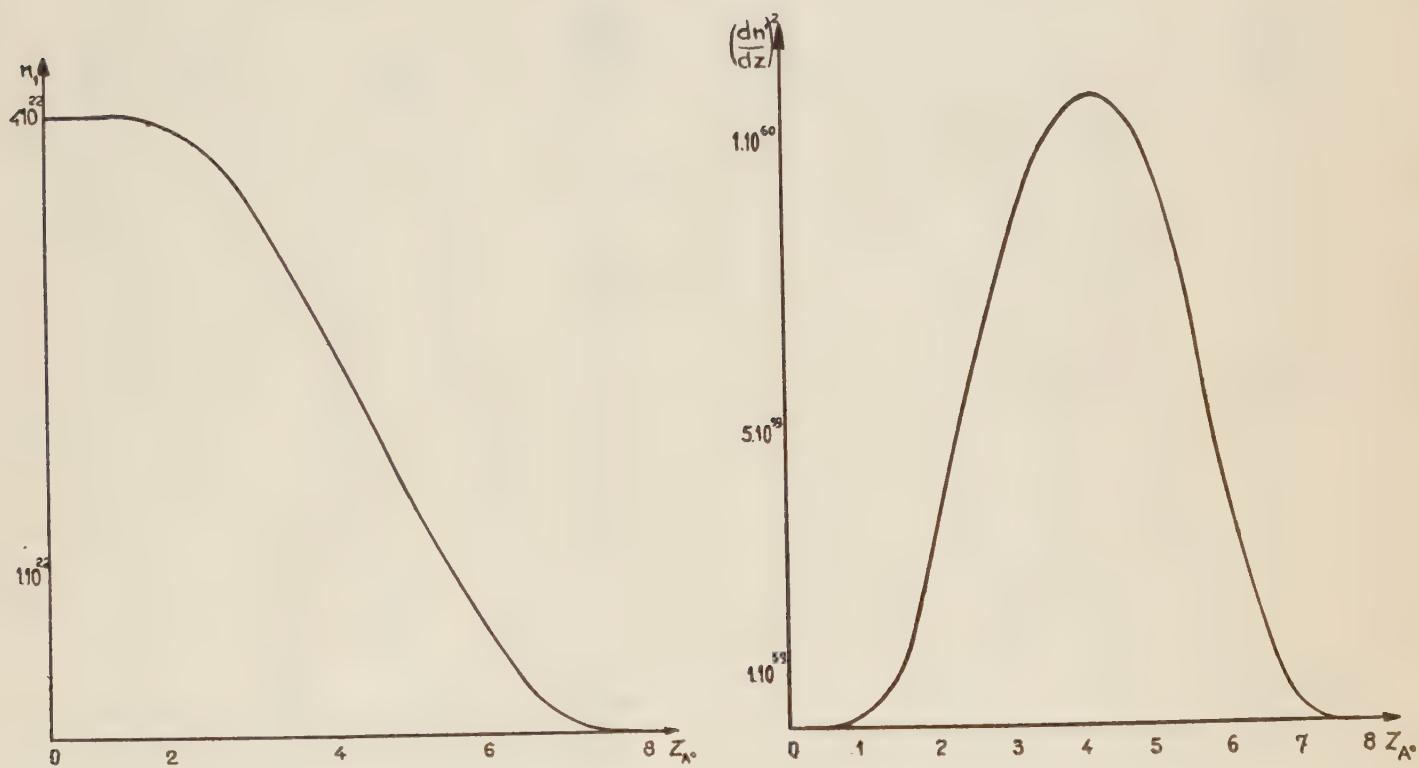


Fig. 13.

$$\gamma \text{ observé} = 470 \text{ d/cm.}$$

$$\gamma \text{ calculé} = 251 \text{ d/cm.}$$

ARGON

$$T = 87^{\circ}25 \text{ K.}$$

$$\sigma = 2.89 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Loi de force en $\frac{1}{r^2}$.

$$C_1 = 3,74 \cdot 10^{-22}.$$

$$K_1' = -5,07 \cdot 10^{26}.$$

$$C_2 = 9,36 \cdot 10^{-24}.$$

$$K_2 = 1,43 \cdot 10^{27}.$$

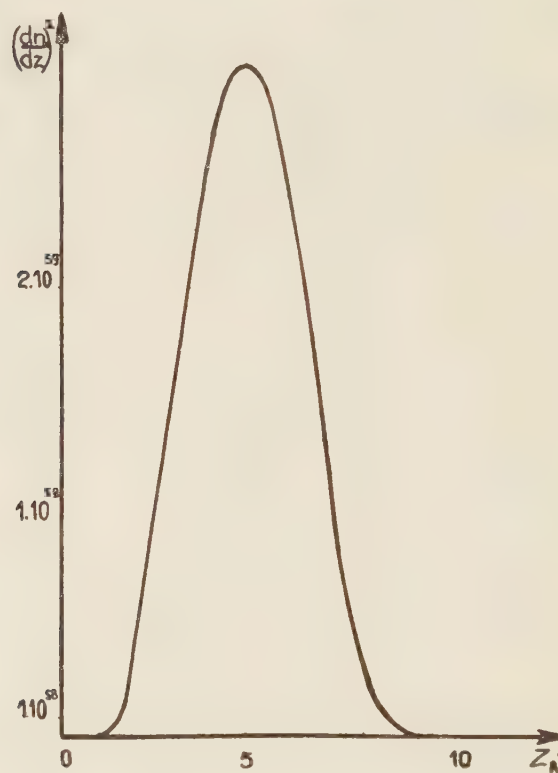
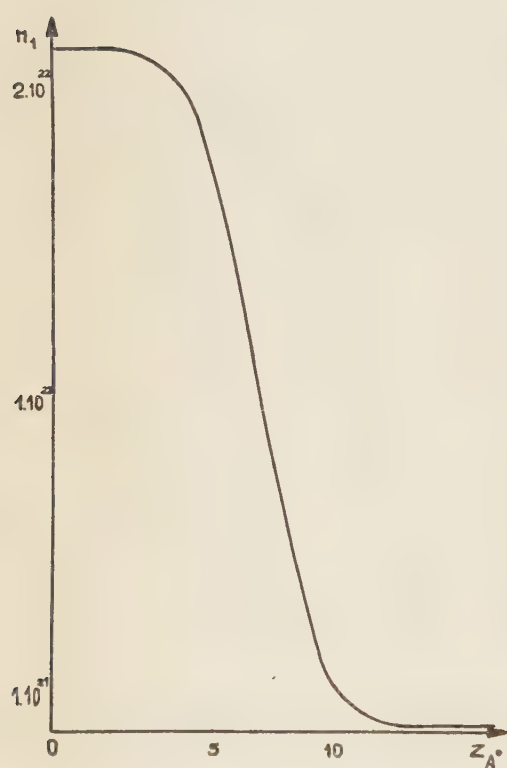


Fig. 14.

$$\gamma \text{ observé} = 11,9 \text{ d/cm.}$$

$$\gamma \text{ calculé} = 10,8 \text{ d/cm.}$$

ARGON

$$T = 87^{\circ}25.$$

$$\sigma = 3,41 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{Loi de force [60] } f(r) = \frac{1,03 \times 6 \cdot 10^{-38}}{r^7} - \frac{1,620 \times 12 \cdot 10^{-103}}{r^{13}} \quad r \text{ en centimètres.}$$

$$C_1 = 6,01 \cdot 10^{-23}.$$

$$C_2 = 4,48 \cdot 10^{-27}.$$

$$K_1' = -1,00 \cdot 10^{28}.$$

$$K_2 = -1,60 \cdot 10^{56}.$$

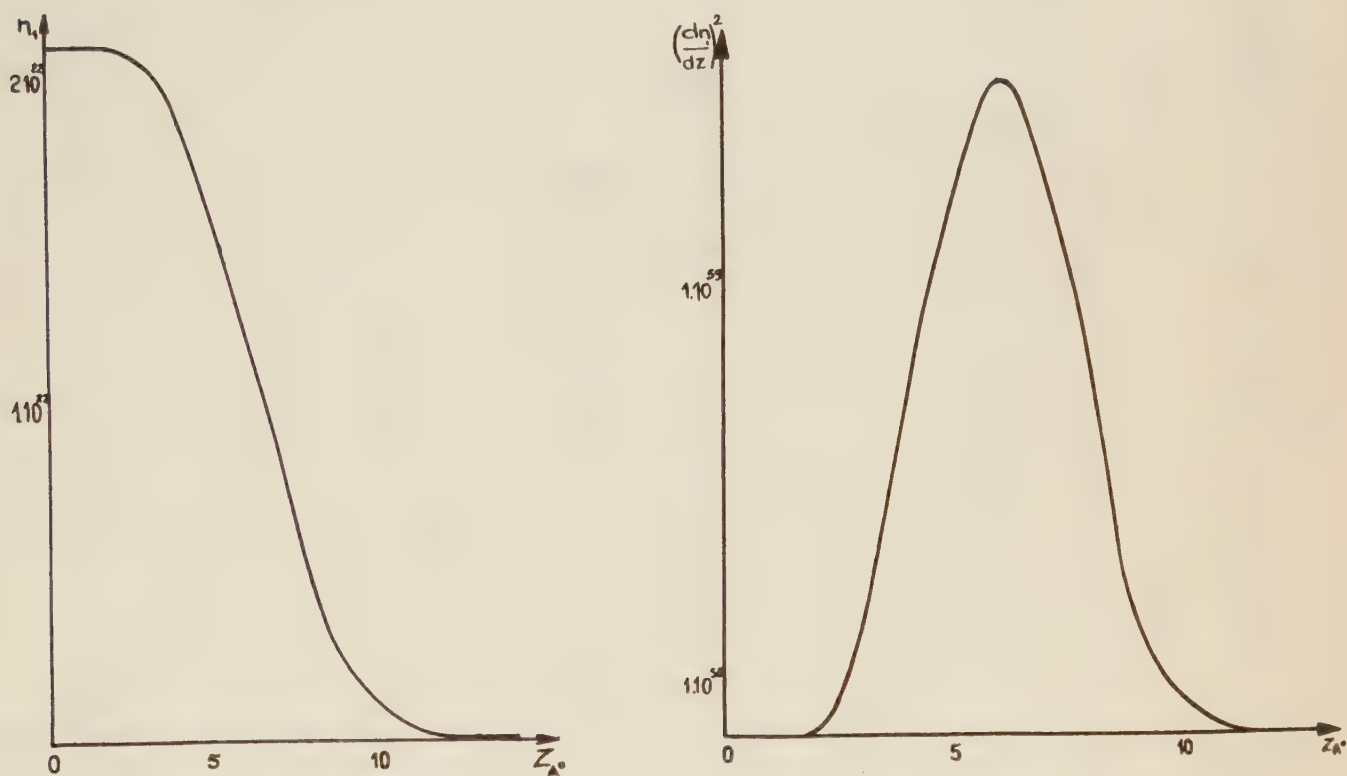


Fig. 15.

$$\gamma \text{ observé} = 11,9 \text{ d/cm.}$$

$$\gamma \text{ calculé} = 33,4 \text{ d/cm.}$$

ARGON

$$T = 87^{\circ}25.$$

$$\sigma = 3,35 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{Loi de force [38]} = f_d(r) = - \left[\frac{8,62 \times 11,4 \cdot (10^{-8})^{12,4}}{r^{12,4}} - \frac{1,11 \times 6 \cdot 10^{-58}}{r^7} \right] \quad (r \text{ en centimètres}).$$

$$C_1 = 4,17 \cdot 10^{-22}.$$

$$C_3 = 2,60 \cdot 10^{-37}.$$

$$K_1' = -1,80 \cdot 10^{28}.$$

$$K_2 = 8,4 \cdot 10^{56}.$$

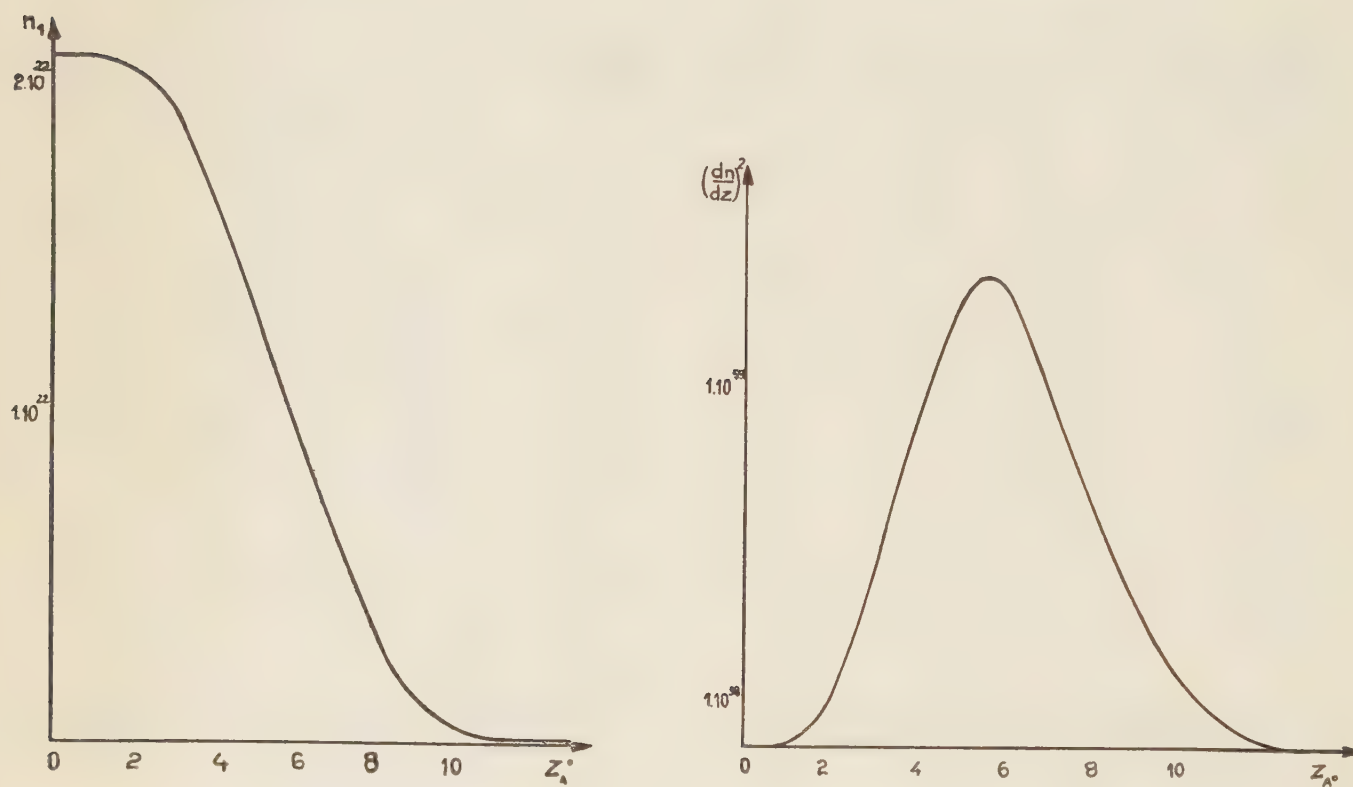


Fig. 16.

$$\gamma \text{ observé} = 11,9 \text{ d/cm.}$$

$$\gamma \text{ calculé} = 20 \text{ d/cm.}$$

ARGON

$$T = 87^{\circ}25.$$

$$\sigma = 3.17 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{Loi de force en } \frac{1}{r^2}.$$

$$C_1 = 3,74 \cdot 10^{-22}.$$

$$K'_1 = -4,31 \cdot 10^{28}.$$

$$C_2 = 1,1 \cdot 10^{-27}.$$

$$K_2 = 1,22 \cdot 10^{57}.$$

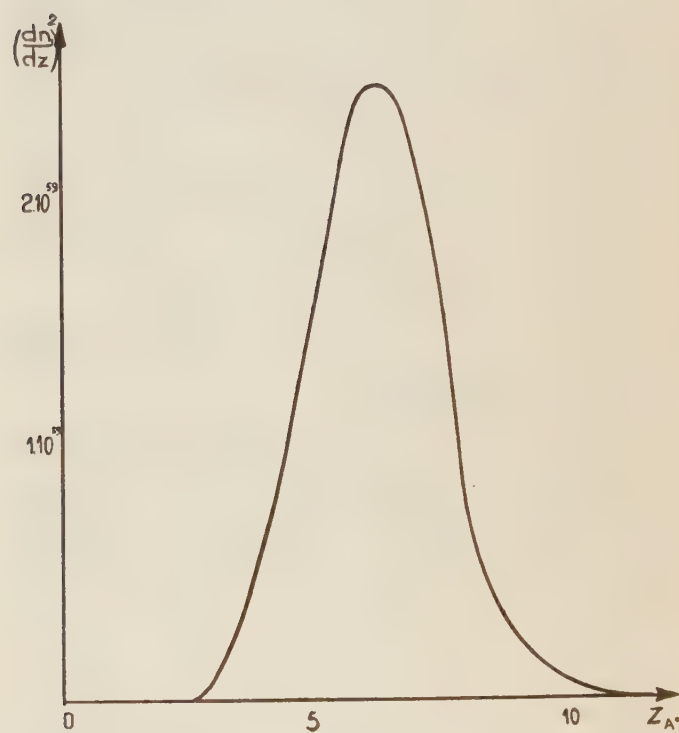
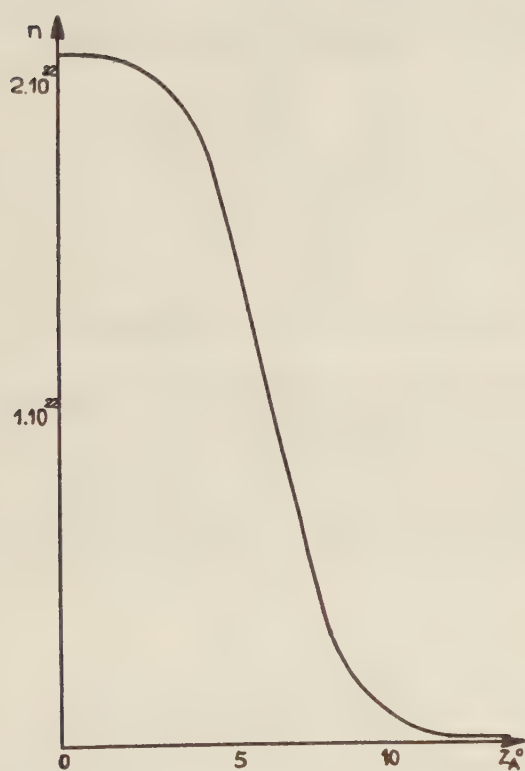


Fig. 17.

$$\gamma \text{ observé} = 11,9 \text{ d/cm.}$$

$$\gamma \text{ calculé} = 11,7 \text{ d/cm.}$$

LA COUCHE CAPILLAIRE POUR UN ENSEMBLE DE DEUX CORPS

On considère deux corps A et B dont les molécules possèdent la symétrie sphérique. Ces deux corps, placés dans un récipient, constituent un système comprenant deux phases, une phase liquide et une phase gazeuse, ou deux phases liquides. On étudie la couche de transition entre ces deux phases, supposée plane et où les propriétés sont différentes de celles de chacune des phases. C'est cette zone que l'on appellera couche capillaire.

Sous leur forme la plus générale, les relations que l'on va établir s'appliquent aux cas suivants :

Interface pour deux liquides non complètement miscibles (tension interfaciale).

Surface des solutions (tension superficielle).

Surface d'un liquide surmonté d'une atmosphère gazeuse comprenant en plus de la vapeur, un autre gaz (tension superficielle).

On désigne par $n_i^A(z_1)$, $n_i^B(z_1)$ les densités particulières des corps A et B en un point de cote z_1 ;

par $g_{AA}(r_{12})$, $g_{AB}(r_{12})$, $g_{BA}(r_{12})$, $g_{BB}(r_{12})$ les fonctions de répartition, $g_{ij}(r_{12})$ étant la fonction de répartition des molécules d'un corps j autour d'une molécule d'un corps i ($i, j = A, B$) ;

par $n_2^{ij}(z_1, z_1 + z_{12}, r_{12})$ le produit $n_i^j(z_1) n_j^i(z_1 + z_{12}) g_{ij}(r_{12})$ ($i, j = A, B$) ;

Et enfin par $f_{ij}(r_{12})$ ($i, j = A, B$) la force exercée par une molécule de corps j sur une molécule de corps i située à la distance r_{12} .

CALCUL

DES COMPOSANTES NORMALES ET TANGENTIELLES DE LA PRESSION DE COHÉSION

Le calcul des composantes normales et tangentielles de la pression de cohésion se conduit comme dans le cas d'un corps pur. Mais, dans l'élément de volume $d\nu_1$, se trouvent $n_1^A(z_1)$ molécules du corps A et n_1^B molécules du corps B. Il en est de même pour l'élément de volume $d\nu_2$.

La force qui s'exerce entre les molécules contenues

dans l'élément de volume $d\nu_1$ et les molécules qui se trouvent dans $d\nu_2$ est

$$f = \sum_{A,B} f_{ij} n_2^{ij} ;$$

la pression de cohésion normale est égale à

$$p_N = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} d\nu_{12} \int_{z_1-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} \sum_{A,B} f_{ij} n_2^i d\nu_{12} ;$$

la pression de cohésion tangentielle est donnée par

$$p_T = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2}{r_{12}} \sum f_{ij} n_2^{ij} d\nu_{12} ;$$

les pressions normales et tangentielles sont

$$p_N = k T (n_1^A + n_1^B) - \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} d\nu_{12} \int_{z_1-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} \sum f_{ij} n_2^{ij} d\nu_{12} ,$$

$$p_T = k T (n_1^A + n_1^B) - \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2}{r_{12}} \sum f_{ij} n_2^{ij} d\nu_{12} .$$

La tension interfaciale (ou superficielle) est toujours donnée par

$$(1) \quad \gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} (p_N - p_T) dz_1 ,$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \iiint \frac{x_{12}^2 - z_{12}^2}{r_{12}} \sum f_{ij} n_2^{ij} d\nu_{12} dz_1 .$$

Si nous faisons apparaître de façon explicite les corps A et B, on peut écrire

$$\gamma = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2 - z_{12}^2}{r_{12}} f_{AA} n_2^{AA} d\nu_{12} dz_1$$

$$+ \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2 - z_{12}^2}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB} d\nu_{12} dz_1$$

$$+ \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2 - z_{12}^2}{r_{12}} (f_{AB} n_2^{AB} + f_{BA} n_2^{BA}) d\nu_{12} dz_1 .$$

CAS PARTICULIER DE LA TENSION INTERFACIALE

Considérons maintenant plus particulièrement le cas où les deux phases sont liquides. Les deux liquides A et B peuvent être miscibles partiellement l'un dans l'autre. Supposons que la densité du corps A soit plus faible que celle du corps B : on a, super-

posées, la solution du corps B dans le corps A, et la solution du corps A dans le corps B. Ces deux phases sont séparées par la couche capillaire, où les densités particulières varient régulièrement d'une phase à l'autre (fig. 18).

Posons

$$H_B = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2 - z_{12}^2}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB} d\nu_{12} dz_1.$$

H_B représente « la tension superficielle » du corps B seul en présence d'une atmosphère constituée par

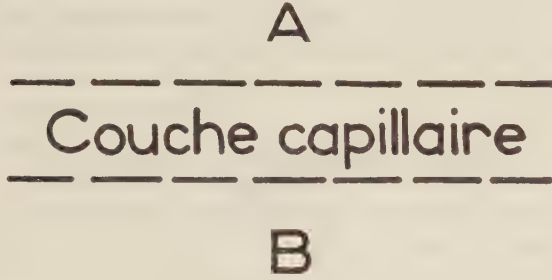


Fig. 18.

les molécules du corps B dispersées dans la phase A. Soit

$$H_A = -\frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2 - z_{12}^2}{r_{12}} f_{AA} n_2^{AA} d\nu_{12} dz_1.$$

H_A représente de même la « tension superficielle » du corps A en présence d'une atmosphère constituée par les molécules du corps A dispersées dans la phase B. Si l'on pose

$$H_{AB} = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2 - z_{12}^2}{r_{12}} (f_{AB} n_2^{AB} + f_{BA} n_2^{BA}) d\nu_{12} dz_1,$$

on a

$$\gamma = H_B - H_A + H_{AB}.$$

Cette expression, par sa forme, évoque la règle d'ANTONOW : rappelons qu'ANTONOW [2] a énoncé que la tension interfaciale est égale ou très-approximativement égale à la différence des tensions superficielles des deux phases. Cette règle est bien vérifiée pour certains corps, beaucoup moins bien pour d'autres (RAYNOLDS [55], BARTELL, CASE & BROWN [5]).

ANTONOW pose

$$\gamma = |\gamma_B - \gamma_A|.$$

On voit que, dans la formule donnant la tension superficielle, les quantités variables sont les densités particulières dans la couche capillaire, et il n'y a aucune raison d'admettre que ces densités varient dans cette zone comme pour le liquide seul.

La règle d'ANTONOW apparaît sans base théorique et ne peut être valable que par compensation entre les termes H_B , H_A et H_{AB} .

Remarque sur la relation donnant la tension interfaciale (ou superficielle).

On voit que cette formule se généralise immédiatement si on a plus de deux corps en présence : les indices i ou j s'appliquent successivement à chacun des corps en présence.

LA CONDITION D'ÉQUILIBRE HYDROSTATIQUE

Cette condition s'écrit, dans le cas de la couche capillaire plane et en l'absence de toutes forces extérieures,

$$p_N(z_1) = \text{constante} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial p_N}{\partial z_1} = 0.$$

Écrivons cette relation

$$\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = kT \frac{\partial}{\partial z_1} (n_1^A + n_1^B) - \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} [\sum f_{ij} n_2^{ij}(z_1, z_{12}, r_{12}) - \sum f_{ij} n_2^{ij}(z_1 - z_{12}, z_{12}, r_{12})] d\nu_{12} = 0.$$

Pour déterminer cette intégrale I, nous distinguons deux cas.

Premier cas. — Les molécules i et j sont identiques (corps A ou corps B). On a

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{ii} [n_2^{ii}(z_1, z_{12}, r_{12}) - n_2^{ii}(z_1 - z_{12}, z_{12}, r_{12})] d\nu_{12} \\ = \iiint \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{ii} n_2^{ii}(z_1, z_{12}, r_{12}) d\nu_{12}. \end{aligned}$$

Deuxième cas. — Les molécules i et j sont différentes. Écrivons les termes correspondants de l'intégrale I, en rappelant que l'on a $f_{BA} = f_{AB}$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AB} [n_2^{AB}(z_1, z_{12}, r_{12}) - n_2^{AB}(z_1 - z_{12}, z_{12}, r_{12})] d\nu_{12} \\ + \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AB} [n_2^{BA}(z_1, z_{12}, r_{12}) - n_2^{BA}(z_1 - z_{12}, z_{12}, r_{12})] d\nu_{12}. \end{aligned}$$

Rappelons que

$$n_2^{AB}(z_1, z_{12}, r_{12}) = n_1^A(z_1) n_1^B(z_1 + z_{12}) g_{AB}(r_{12}),$$

$$n_2^{BA}(z_1 - z_{12}, z_{12}, r_{12}) = n_1^A(z_1 - z_{12}) n_1^B(z_1) g_{AB}(r_{12}).$$

On voit que

$$\frac{1}{2} \iiint \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AB} n_2^{AB}(z_1 - z_{12}, z_{12}, r_{12})$$

est égal à

$$-\frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AB} n_1^B(z_1) n_1^A(z_1 + z_{12}) g_{AB}(r_{12}) d\nu_{12},$$

et cette dernière expression n'est pas en général égale à

$$\frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AB} n_2^{BA}(z_1, z_{12}, r_{12}) d\nu_{12},$$

car la fonction de répartition $g_{BA}(r_{12})$ n'est pas identique à $g_{AB}(r_{12})$.

Finalement, la condition d'équilibre hydrostatique s'écrit, dans le cas général,

$$(2) \quad kT \frac{\partial}{\partial z_1} (n_1^A + n_1^B) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} [f_{AA} n_2^{AA} + f_{BB} n_2^{BB}] d\nu_{12} \\ + \frac{1}{2} \iiint \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AB} \{ n_1^A(z_1) n_1^B(z_1 + z_{12}) [g_{AB}(r_{12}) + g_{BA}(r_{12})] \\ + n_1^B(z_1) n_1^A(z_1 + z_{12}) [g_{AB}(r_{12}) + g_{BA}(r_{12})] \} d\nu_{12}.$$

Dans le cas particulier où les fonctions de répartition $g_{AB}(r_{12})$ et $g_{BA}(r_{12})$ sont identiques, la relation (2) se simplifie. Ce cas sera en particulier réalisé si nous supposons les molécules impénétrables ou à pénétrabilité limitée. La relation (2) devient alors

$$(3) \quad kT \frac{\partial}{\partial z_1} (n_1^A + n_1^B) = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} \sum_{AB} f_{ij} n_2^{ij} d\nu_{12}.$$

Sous cette forme, la condition d'équilibre hydrostatique généralise la condition d'YVON, au cas de deux constituants, sous réserve de conditions particulières pour les fonctions de répartition.

Si nous supposons qu'il existe un champ de force extérieur agissant sur les molécules A et B, la condition (3) devient, en désignant par Z^A et Z^B les forces verticales exercées à la cote z_1 sur une molécule de corps A et de corps B,

$$kT \frac{\partial}{\partial z_1} (n_1^A + n_1^B) = (n_1^A Z^A + n_1^B Z^B) + \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} \sum_{AB} f_{ij} n_2^{ij} d\nu_{12}.$$

Ces relations ont été établies en admettant que les propriétés du fluide ne sont variables que dans une direction. Elles vont servir de base à l'étude de la couche capillaire, mais elles exigent que la condition $g_{AB}(r_{12}) = g_{BA}(r_{12})$ soit vérifiée.

DÉTERMINATION DES DENSITÉS PARTICULAIRES DANS LA COUCHE CAPILLAIRE

Dans le cas où il y a un seul corps pur, la condition d'équilibre fournissait une relation permettant de déterminer, au moins théoriquement, la densité particulière n_1 dans la couche capillaire. Si deux corps sont en présence, la relation précédente est insuffisante pour déterminer les deux densités particulières n_1^A et n_1^B .

Il faut trouver une deuxième relation.

Le système des deux corps purs comprenant deux phases est un système divariant, $\nu = c + 2 - \varphi = 2$. Si l'on prend, comme premier facteur d'équilibre, la température T, il reste un deuxième facteur d'équilibre F à choisir. Ce deuxième facteur d'équilibre pourra être — dans le cas de l'étude de la ten-

sion superficielle d'une solution, la concentration en corps dissous — pour l'étude de la tension superficielle d'un liquide surmonté d'une atmosphère gazeuse, la pression partielle du gaz dans cette atmosphère — et pour la tension interfaciale de deux corps la pression à laquelle ils sont soumis.

La pression normale p_N , qui est également la pression à l'intérieur de chaque phase est fonction de la température T et du facteur d'équilibre F, $p_N = p_N(T, F)$.

Les densités particulières n_1^A et n_1^B sont des fonctions de T, de F, et de la cote z_1 .

La condition d'équilibre hydrostatique exprime que la pression normale p_N est indépendante de z_1 , $\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = 0$.

La condition d'équilibre hydrostatique $\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = 0$ doit être vérifiée à température constante, quelle que soit la valeur de F.

On doit donc avoir $\frac{\partial}{\partial F} \left(\frac{\partial p_N}{\partial z_1} \right) = 0$, ce qui constitue la deuxième relation cherchée. Les densités particulières n_1^A et n_1^B sont déterminées par l'ensemble des deux relations :

$$\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial F} \left(\frac{\partial p_N}{\partial z_1} \right) = 0.$$

En général la recherche, même par une voie approchée, des densités particulières n_1^A et n_1^B sera impossible.

Si, au lieu d'agir sur le facteur F, on faisait varier la température T, les conditions d'équilibre seraient

$$\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p_N}{\partial z_1} \right) = 0.$$

Il faut remarquer que la température n'apparaît pas seulement de façon explicite, mais aussi d'une façon implicite dans la fonction de répartition.

On verra comment dans le cas des solutions, ces conditions peuvent s'exprimer de façon approchée.

NÉCESSITÉ DE L'EXISTENCE D'UNE COUCHE CAPILLAIRE

On a démontré, dans le cas de la tension superficielle d'un corps pur, qu'il était impossible d'imaginer un modèle simplifié comportant une phase massive s'arrêtant brusquement. Ces résultats seront encore valables pour les solutions et les liquides surmontés d'une atmosphère gazeuse.

On va étudier plus particulièrement dans le cas de la tension interfaciale deux hypothèses simplificatrices et montrer que même dans le cas où les deux

liquides ne sont absolument pas miscibles, il existe une zone, la couche capillaire, où il y a mélange des deux corps.

Première hypothèse.

On suppose que les deux liquides se superposent sans se mélanger, la densité dans chaque phase

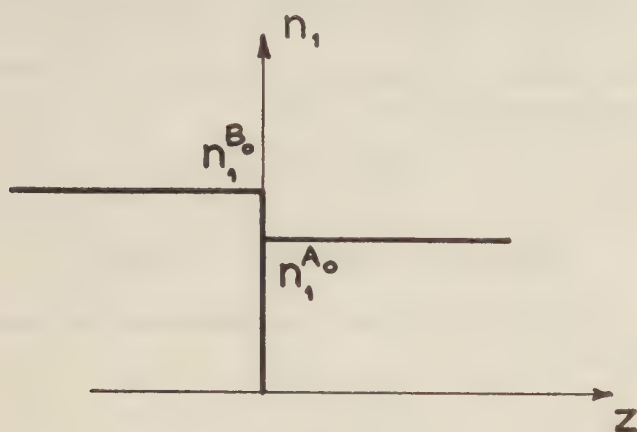


Fig. 19.

restant constante jusqu'à la surface de séparation (plan $z=0$) (fig. 19).

Pour $z > 0$, on a

$$\begin{aligned} n_1^B &= 0, \\ n_1^A &= n_1^{A_0}; \end{aligned}$$

pour $z < 0$, on a

$$\begin{aligned} n_1^A &= 0, \\ n_1^B &= n_1^{B_0}. \end{aligned}$$

La densité de paires n_2^{ij} est, suivant la position des points M_1 et M_2 , soit nulle, soit égale au produit des densités particulières constantes n_1^i et n_1^j et de la fonction de répartition $g(r_{12})$. Dans ce cas, elle ne dépend plus que de la distance r_{12} des points M_1 et M_2 .

Considérons par exemple la phase B et déterminons la valeur de la pression de cohésion normale π_N en un point M_1 de cote z_1 ($z_1 < 0$). On va poser

$$\pi_{Nij} = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} d\nu_{12} \int_{z_1-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{ij} n_2^{ij} d\zeta.$$

Comme en M_1 on n'a que des molécules de corps B, la pression de cohésion normale ne comportera que deux termes :

$$\pi_N = \pi_{NBB} + \pi_{NBA}.$$

Considérons d'abord le premier terme π_{NBB} . Pour le calculer, il suffit d'utiliser les valeurs de n_2^{BB} différentes de zéro. z_{12} peut varier de $-\infty$ à $-z_1$, mais ζ doit toujours être négatif. La limite inférieure

$z_1 - z_{12}$ doit être inférieure à 0, sinon il faut remplacer cette limite par 0.

Si l'on a $z_{12} > z_1$, cela entraîne $-z_{12} < -z_1$, $z_1 - z_{12} < 0$.

On obtient un premier terme pour π_{NBB} , qui est

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{-z_1} d\nu_{12} \int_{z_1-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB} d\zeta \\ = \frac{n_1^{B^2}}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{-z_1} d\nu_{12} \int_{z_1-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} g_{BB}(r_{12}) d\zeta \\ = \frac{n_1^{B^2}}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{-z_1} \frac{z_{12}^2}{r_{12}} f_{BB} g_{BB}(r_{12}) d\nu_{12}. \end{aligned}$$

Si au contraire z_{12} est inférieur à z_1 , $z_1 - z_{12}$ est positif et le terme s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{z_1} d\nu_{12} \int_0^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB} d\zeta \\ = \frac{z_1}{2} n_1^{B^2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} g_{BB}(r_{12}) d\zeta. \end{aligned}$$

Le calcul de ces intégrales se fait, comme dans le cas de la tension superficielle, par passage aux coordonnées sphériques, et l'on obtient finalement

$$\begin{aligned} \pi_{NBB} = \frac{2}{3} \frac{\pi}{3} n_1^{B^2} \int_0^{-z_1} r^3 f_{BB} g_{BB} dr - \frac{\pi}{2} n_1^{B^2} z_1 \int_{-z_1}^{+\infty} r^2 f_{BB} g_{BB} dr \\ - \frac{\pi}{6} n_1^{B^2} z_1^2 \int_{-z_1}^{+\infty} f_{BB} g_{BB} dr. \end{aligned}$$

Calculons le deuxième terme π_{NBA} , le point M_2 étant situé dans la phase A :

$$\pi_{NBA} = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BA} n_2^{BA} d\zeta.$$

Il convient d'abord de préciser les limites de cette intégrale. On a

$$n_2^{BA} = n_1^B(\zeta) n_1^A(\zeta + z_{12}) g(r_{12}).$$

ζ doit être négatif et $\zeta + z_{12}$ positif. Les limites de la dernière intégrale sont toutes deux négatives ($z_1 - z_{12}$ est inférieur à $2z_1$), la première condition est donc remplie. $\zeta + z_{12}$ va varier de z_1 à $z_1 + z_{12}$, comme cette expression doit être positive, ζ ne peut varier que de $-z_{12}$ à z_1 , donc

$$\begin{aligned} \pi_{NBA} = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-z_1}^{+\infty} d\nu_{12} \int_{-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BA} n_1^B n_1^A g_{BA}(r_{12}) d\zeta \\ = \frac{1}{2} n_1^A n_1^B \iiint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-z_1}^{+\infty} \frac{z_1 z_{12} + z_{12}^2}{r_{12}} f_{BA} g_{BA}(r_{12}) d\nu_{12}. \end{aligned}$$

Cette intégrale se calcule en effectuant le changement de coordonnées x_{12} , y_{12} , z_{12} , en coordonnées sphériques r , θ , φ .

Posons $\cos \theta = +\frac{z_1}{r}$, θ_1 étant un angle compris entre 0 et π : on en déduit

$$\begin{aligned}\pi_{\text{NBA}} &= \frac{n_1^{\text{A}} \cdot n_1^{\text{B}}}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi-\theta_1} \int_{-z_1}^{+\infty} \frac{r \cos \theta \sin \theta}{r} f_{\text{BA}} g_{\text{BA}}(r) r^2 d\theta \cdot d\varphi \cdot dr \\ &+ \frac{n_1^{\text{A}} \cdot n_1^{\text{B}}}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi-\theta_1} \int_{-z_1}^{+\infty} \frac{r^2 \cos^2 \theta \sin \theta}{r} f_{\text{BA}} g_{\text{BA}}(r) r^2 d\theta \cdot d\varphi \cdot dr. \\ \pi_{\text{NBA}} &= \frac{\pi}{2} n_1^{\text{A}} \cdot n_1^{\text{B}} z_1 \int_{-z_1}^{+\infty} r^2 f_{\text{BA}} g_{\text{BA}} \left[1 - \frac{z_1^2}{r^2} \right] dr \\ &+ \frac{\pi}{3} n_1^{\text{A}} \cdot n_1^{\text{B}} \int_{-z_1}^{+\infty} r^3 f_{\text{BA}} g_{\text{BA}} \left[\frac{z_1^2}{r^2} + 1 \right] dr \\ &= \pi n_1^{\text{A}} \cdot n_1^{\text{B}} \int_{-z_1}^{+\infty} r^3 f_{\text{BA}} g_{\text{BA}} \left[\frac{1}{3} + \frac{z_1}{2r} - \frac{1}{6} \frac{z_1^2}{r^2} \right] dr.\end{aligned}$$

La pression hydrostatique $p_{0\text{B}}$ à l'intérieur de la phase B est

$$p_{0\text{B}} = k T n_1^{\text{B}} - \frac{2}{3} \pi n_1^{\text{B}^2} \int_0^{+\infty} r^2 f_{\text{BB}} g_{\text{BB}} dr.$$

La pression totale normale p_{NB} au point de cote z_1 est donnée par l'expression

$$\begin{aligned}p_{\text{NB}} &= k T n_1^{\text{B}} - \pi_{\text{NBB}} - \pi_{\text{NBA}} \\ p_{\text{NB}} &= p_{0\text{B}} + \pi n_1^{\text{B}^2} \int_{-z_1}^{+\infty} r^2 f_{\text{BB}} g_{\text{BB}} \left[\frac{2}{3} + \frac{z_1}{2r} + \frac{z_1^2}{6r^2} \right] dr \\ &+ \pi n_1^{\text{A}} \cdot n_1^{\text{B}} \int_{-z_1}^{+\infty} r^3 f_{\text{BA}} g_{\text{BA}} \left[-\frac{1}{3} - \frac{z_1}{2r} + \frac{1}{6} \frac{z_1^2}{r^2} \right] dr.\end{aligned}$$

Le calcul de la pression normale dans le milieu A en un point de cote z_1 s'effectue de la même façon. La pression de cohésion comprend deux termes π_{NAA} et π_{NAB} . Le calcul de ces deux termes se fait comme pour π_{NBB} et π_{NBA} , en limitant les intégrales, puis en passant aux coordonnées sphériques.

Tous calculs faits, on obtient pour la pression de cohésion la même expression que dans la phase B, mais où le symbole B est remplacé par A et inversement et où $-z_1$ est transformé en z_1 (z_1 est positif dans la phase A) :

$$\begin{aligned}\pi_{\text{N}} &= \frac{2}{3} \pi n_1^{\text{A}^2} \int_0^{z_1} r^3 f_{\text{AA}} g_{\text{AA}} dr \\ &+ \pi n_1^{\text{A}^2} \int_{z_1}^{+\infty} r^3 f_{\text{AA}} g_{\text{AA}} \left[\frac{z_1^2}{6r^2} + \frac{z_1}{r} \right] dr \\ &+ \pi n_1^{\text{A}} \cdot n_1^{\text{B}} \int_{z_1}^{+\infty} r^3 f_{\text{AB}} g_{\text{AB}} \left[\frac{1}{3} - \frac{z_1}{2r} + \frac{1}{6} \frac{z_1^2}{r^2} \right] dr.\end{aligned}$$

Désignons par $p_{0\text{A}}$ la pression hydrostatique à l'intérieur de la phase A :

$$p_{0\text{A}} = k T n_1^{\text{A}} - \frac{2}{3} \pi n_1^{\text{A}^2} \int_0^{+\infty} r^3 f_{\text{AA}} g_{\text{AA}} dr.$$

La pression normale p_{NA} au point de cote z_1 est égale à

$$\begin{aligned}p_{\text{NA}} &= k T n_1^{\text{A}} - \pi_{\text{N}} \\ &= p_{0\text{A}} + \pi n_1^{\text{A}^2} \int_{z_1}^{+\infty} r^3 f_{\text{AA}} g_{\text{AA}} \left[\frac{2}{3} - \frac{z_1}{2r} - \frac{z_1^2}{6r^2} \right] dr \\ &+ \pi n_1^{\text{A}} \cdot n_1^{\text{B}} \int_{z_1}^{+\infty} r^3 f_{\text{AB}} g_{\text{AB}} \left[-\frac{1}{3} + \frac{z_1}{2r} - \frac{z_1^2}{6r^2} \right] dr.\end{aligned}$$

Cherchons maintenant quelles sont les valeurs de p_{A} et de p_{B} sur la surface de séparation, c'est-à-dire au point de cote 0.

Dans la phase B, la pression de cohésion π_{N} se réduit à

$$\pi_{\text{N}} = \frac{\pi}{3} n_1^{\text{A}} n_1^{\text{B}} \int_0^{+\infty} r^3 f_{\text{BA}} g_{\text{BA}} dr,$$

et la pression normale totale est

$$p_{\text{NB}}(0) = k T n_1^{\text{B}} - \frac{\pi}{3} n_1^{\text{A}} n_1^{\text{B}} \int_0^{+\infty} r^3 f_{\text{BA}} g_{\text{BA}} dr.$$

De même dans la phase A la pression de cohésion se réduit pour $z_1 = 0$ à

$$\pi_{\text{N}} = \frac{\pi}{3} n_1^{\text{A}} n_1^{\text{B}} \int_0^{+\infty} r^3 f_{\text{AB}} g_{\text{AB}} dr,$$

et

$$p_{\text{NA}}(0) = k T n_1^{\text{B}} - \frac{\pi}{3} n_1^{\text{A}} n_1^{\text{B}} \int_0^{+\infty} r^3 f_{\text{AB}} g_{\text{AB}} dr.$$

Exprimons la différence des pressions, en tenant compte que

$$f_{\text{AB}}(r) = f_{\text{BA}}(r).$$

On a

$$\begin{aligned}p_{\text{NA}}(0) - p_{\text{NB}}(0) &= k T (n_1^{\text{A}} - n_1^{\text{B}}) \\ &- \frac{\pi}{3} n_1^{\text{A}} n_1^{\text{B}} \int_0^{+\infty} r^3 f_{\text{AB}} [g_{\text{AB}}(r) - g_{\text{BA}}(r)] dr.\end{aligned}$$

La condition d'équilibre à l'interface ($p_{\text{NA}} - p_{\text{NB}} = 0$) n'est pas automatiquement vérifiée et ne le serait que pour des systèmes très particuliers. Si l'on identifie $g_{\text{AB}}(r)$ et $g_{\text{BA}}(r)$, on voit que, pour que cette condition soit vérifiée, il faudrait avoir $n_1^{\text{A}} = n_1^{\text{B}}$.

Si un doute peut subsister sur la possibilité de réalisation de l'équilibre hydrostatique dans le cadre des hypothèses faites, le calcul de $\frac{\partial p_{\text{N}}}{\partial z_1}$ va montrer que cet équilibre n'est pas réalisé au voisinage de la surface de séparation.

Calculons $\frac{\partial p_{\text{N}}}{\partial z_1}$, par exemple pour un point de la phase B ($z_1 < 0$),

$$\begin{aligned}\frac{\partial p_{\text{N}}}{\partial z_1} &= \pi n_1^{\text{B}^2} \int_{-z_1}^{+\infty} r^3 f_{\text{BB}} g_{\text{BB}} \left[\frac{1}{2r} + \frac{z_1^2}{2r^2} \right] dr \\ &+ \pi n_1^{\text{A}} n_1^{\text{B}} \int_{-z_1}^{+\infty} r^3 f_{\text{BA}} g_{\text{BA}} \left[-\frac{1}{2r} + \frac{z_1^2}{2r^2} \right] dr \\ &+ \pi n_1^{\text{B}^2} \left[\frac{2}{3} - \frac{1}{2} - \frac{1}{6} \right] z_1^2 f_{\text{BB}}(-z_1) g_{\text{BB}}(-z_1) \\ &+ \pi n_1^{\text{A}} n_1^{\text{B}} z_1^2 f_{\text{BA}}(-z_1) g_{\text{BA}}(-z_1) \left[-\frac{1}{3} + \frac{1}{2} - \frac{1}{6} \right].\end{aligned}$$

Ces deux derniers termes sont nuls et $\frac{\partial p_{\text{N}}}{\partial z_1}$ se réduit à

$$\begin{aligned}\frac{\partial p_{\text{N}}}{\partial z_1} &= \frac{\pi}{2} n_1^{\text{B}^2} \int_{-z_1}^{+\infty} (r^2 + z_1^2) f_{\text{BB}}(r) g_{\text{BB}}(r) dr \\ &+ \frac{\pi}{2} n_1^{\text{A}} n_1^{\text{B}} \int_{-z_1}^{+\infty} (r^2 - z_1^2) f_{\text{BA}}(r) g_{\text{BA}}(r) dr.\end{aligned}$$

Cette condition ne peut être identiquement nulle quel que soit z_1 . Il en résulte que les hypothèses faites sur la zone de séparation entre les deux liquides ne peuvent pas avoir de réalité physique.

Deuxième hypothèse.

Les conditions adoptées dans la première hypothèse peuvent paraître sévères, et il peut sembler logique d'admettre que si les deux liquides sont totalement non miscibles il y a de part et d'autre du plan de

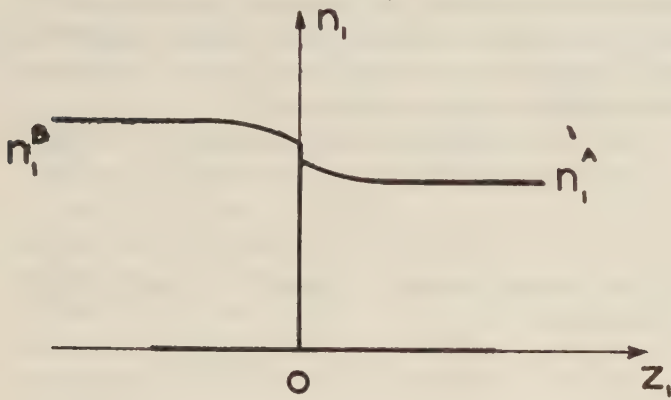


Fig. 20.

séparation une zone où les propriétés des deux phases sont perturbées (fig. 20).

Cette hypothèse pourrait s'introduire, par exemple, dans le cas où un des liquides est le mercure, l'autre un carbure à grosses molécules.

On va montrer, comme précédemment, qu'il n'en est rien.

Les hypothèses faites vont amener des simplifications; car on a

$$\begin{aligned} n_1^A(z_1) &= 0 & \text{si} & \quad z_1 < 0, \\ n_1^B(z_1) &= 0 & \text{si} & \quad z_1 > 0. \end{aligned}$$

On va déterminer la valeur de la pression dans le milieu B, et pour cela on va calculer la pression de cohésion normale $\pi_{NB} = \pi_{NBB} + \pi_{NBA}$.

On peut tenir compte des conditions (1) pour limiter les intégrales dans le calcul de π_{NBB} et π_{NBA} . Ces limitations s'effectuent de la même façon que pour l'hypothèse précédente.

On obtient

$$\begin{aligned} \pi_{NB} &= \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{-z_1} d\varphi_{12} \int_{z_1-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB} d\zeta \\ &+ \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{z_1} d\varphi_{12} \int_0^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB} d\zeta \\ &+ \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varphi_{12} \int_{-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BA} n_2^{BA} d\zeta. \end{aligned}$$

D'où la pression dans la phase B :

$$p_{NB} = kT n_1^B - \pi_{NB}.$$

La pression de cohésion normale dans la phase A s'obtient de la même façon :

$$\begin{aligned} \pi_{NA} &= \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-z_1}^{z_1} d\varphi_{12} \int_{z_1-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AA} n_2^{AA} d\zeta \\ &+ \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{+\infty} d\varphi_{12} \int_0^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AA} n_2^{AA} d\zeta \\ &- \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{-z_1} d\varphi_{12} \int_{-z_{12}}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AB} n_2^{AB} d\zeta. \end{aligned}$$

p_{NA} est égal à $kT n_1^A - \pi_{NA}$.

Sur le plan de séparation z_1 est nul et la différence des deux pressions normales est

$$\begin{aligned} (\Delta p_N) &= kT(n_1^B(0) - n_1^A(0)) + \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^0 d\varphi_{12} \int_{-z_{12}}^0 \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AB} n_2^{AB} d\zeta \\ &- \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} d\varphi_{12} \int_{-z_{12}}^0 \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BA} n_2^{BA} d\zeta. \end{aligned}$$

Comme on ne connaît pas les variations de n_1^A et n_1^B en fonction de z_1 , on ne peut dire *a priori* si la condition nécessaire d'équilibre $(\Delta p_N) = 0$ est vérifiée ou non.

L'étude de la condition d'équilibre $\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = 0$ va fournir la réponse. On se place, pour calculer cette expression, dans la phase B par exemple. On a

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_N}{\partial z_1} &= kT \frac{\partial n_1^B}{\partial z_1} - \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{-z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} [n_2^{BB}(z_1, z_{12}, r_{12}) \\ &- n_2^{BB}(z_1 - z_{12}, z_{12}, r_{12})] d\varphi_{12} \\ &+ \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{z_1} \frac{z_1}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB}(\zeta, -z_1, r_{12}) dx_{12} dy_{12} d\zeta \\ &+ \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{z_1} \frac{z_1}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB}(\zeta, z_1, r_{12}) dx_{12} dy_{12} d\zeta \\ &- \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB}(z_1, z_{12}, r_{12}) d\varphi_{12} \\ &- \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{z_1} \frac{z_1}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB}(\zeta, z_1, r_{12}) dx_{12} dy_{12} d\zeta \\ &- \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-z_1}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BA} n_2^{BA}(z_1, z_{12}, r_{12}) d\varphi_{12} \\ &- \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{+\infty} \frac{z_1}{r_{12}} f_{BA} n_2^{BA}(\zeta, -z_1, r_{12}) dx_{12} dy_{12} d\zeta. \end{aligned}$$

Ce dernier terme est nul. D'autres s'annulent deux à deux ou se regroupent, et finalement on arrive à l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_N}{\partial z_1} &= kT \frac{\partial n_1^B}{\partial z_1} - \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{-z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB}(z_1, z_{12}, r_{12}) d\varphi_{12} \\ &+ \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{-z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB}(z_1 - z_{12}, z_{12}, r_{12}) d\varphi_{12} \\ (2) \quad &- \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-z_1}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BA}(z_1, z_{12}, r_{12}) d\varphi_{12} \\ &+ \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{z_1} \frac{z_1}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB}(\zeta, -z_1, r_{12}) dx_{12} dy_{12} d\zeta. \end{aligned}$$

La condition générale d'équilibre est, pour un ensemble de deux liquides :

$$kT \frac{\partial}{\partial z_1} (n_1^A + n_1^B) - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} \sum_{AB} f_{AB} n_2^{AB} d\nu_{12} = 0,$$

en supposant que la condition $g_{AB}(r_{12}) = g_{BA}(r_{12})$ est vérifiée.

Étant donné les hypothèses faites sur la répartition des densités, cette condition se réduit à

$$(3) \quad kT \frac{\partial n_1^B}{\partial z_1} - \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{-z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB} d\nu_{12} - \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{-z_1}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BA} n_2^{BA} d\nu_{12} = 0.$$

Si nous tenons compte de cette condition, la relation (2) devient

$$(4) \quad \frac{\partial p_N}{\partial z_1} = \frac{1}{2} kT \frac{\partial n_1^B}{\partial z_1} + \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{-z_1} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB} (z_1 - z_{12}, z_{12}, r_{12}) d\nu_{12} + \frac{1}{2} \iint_{-\infty}^{+\infty} \int_{z_1}^{z_1} \frac{z_1}{r_{12}} f_{BB} n_2^{BB} (\zeta, -z_1, r_{12}) dx_{12} dy_{12} d\zeta.$$

L'expression (4) devrait être nulle quel que soit z_1 . En fait cette condition n'est pas du tout une conséquence de l'équation d'équilibre (3), et en général cette expression ne sera pas nulle. Il faut une contrainte extérieure pour empêcher le mélange même partiel des deux liquides.

Les deux hypothèses possibles dans le cas où l'on admet que les deux liquides ne sont absolument pas miscibles, ne peuvent correspondre à une réalité physique. Il faut donc admettre que, au moins sur une zone étroite dont la largeur est de l'ordre de grandeur des diamètres moléculaires, il y a interpénétration des deux liquides. Cette notion est en parfaite concordance avec la représentation habituelle de l'état liquide : il existe toujours quelques molécules du liquide A, par exemple, qui ont une vitesse suffisante pour vaincre les forces de répulsion exercée par les molécules du liquide B et pénétrer un peu dans ce liquide. Dans la couche où il y a interpénétration des 2 corps on peut définir comme moyenne dans le temps un titre pour la solution du corps A dans le corps B obtenue à la cote z_1 . Ce titre va varier régulièrement depuis la valeur du titre dans la phase B jusqu'à la valeur dans la phase A. Pour une température donnée, ces deux titres peuvent être mesurés directement, et il peut être intéressant de constater que les états intermédiaires se trouvent dans la couche capillaire à l'interface des deux solutions.

Le raisonnement précédent s'applique à un ensemble de deux liquides. Si on considère le cas d'un liquide et d'un solide, il n'est plus valable, car il fait en particulier intervenir une condition d'équilibre hydrostatique qui n'a plus de sens si un des corps est un solide. Mais il est certain que, sur une bande

étroite, il y a interprétation des molécules du solide et du liquide, certaines molécules de celui-ci ayant une vitesse suffisante pour se glisser entre les premières molécules du solide.

DÉTERMINATION

DE LA TENSION INTERFACIALE OU SUPERFICIELLE

Formule approchée.

Un calcul analogue à celui effectué pour la tension superficielle permet, à partir de la formule donnant la tension superficielle ou interfaciale pour un système de deux corps, d'obtenir une formule approchée plus simple portant sur les dérivées des densités particulières par rapport à la cote z_1 .

En effet la densité de paires n_2^{ij} peut se développer en série en fonction de z_{12} ,

$$n_2^{ij} = n_2^i(z_1) g_{ij}(r_{12}) \left[n_2^j(z_1) + z_{12} \frac{\partial n_2^j}{\partial z_1} + \dots \right].$$

La formule donnant la tension superficielle (ou interfaciale

$$\gamma = \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{x_{12}^2 - z_{12}^2}{r_{12}} \sum f_{ij} n_2^{ij} d\nu_{12} dz_1$$

devient, en limitant le développement au terme du troisième ordre, et en utilisant les mêmes procédés de calcul,

$$\gamma = \frac{1}{30} \int_B^A \left(\frac{\partial n_1^B}{\partial z_1} \right)^2 dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{BB} g_{BB} r_{12}^3 d\nu_{12} + \frac{1}{30} \int_B^A \left(\frac{\partial n_1^A}{\partial z_1} \right)^2 dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{AA} g_{AA} r_{12}^3 d\nu_{12} + \frac{1}{30} \int_B^A \left(\frac{\partial n_1^A}{\partial z_1} \right) \cdot \left(\frac{\partial n_1^B}{\partial z_1} \right) dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{AB} (g_{AB} + g_{BA}) r_{12}^3 d\nu_{12}.$$

Les intégrales portant sur les dérivées des densités particulières sont étendues à la couche capillaire de la phase B à la phase A.

Si les fonctions de répartition sont identiques, la dernière intégrale se simplifie et devient

$$+ \frac{2}{30} \int_B^A \left(\frac{\partial n_1^A}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial n_1^B}{\partial z_1} \right) dz_1 \iiint_{-\infty}^{+\infty} f_{AB} g_{AB} r_{12}^3 d\nu_{12}.$$

Si l'on suppose que les fonctions de répartition $g_{ij}(r_{12})$ se réduisent à 1 en dehors de la sphère d'impénétrabilité et à 0 à l'intérieur de cette sphère, l'expression donnant γ devient

$$\gamma = \frac{1}{30} \int_B^A \left(\frac{\partial n_1^B}{\partial z} \right)^2 dz_1 \iiint_{\sigma_B}^{+\infty} f_{BB} r_{12}^3 d\nu_{12} + \frac{1}{30} \int_B^A \left(\frac{\partial n_1^A}{\partial z_1} \right)^2 dz_1 \iiint_{\sigma_A}^{+\infty} f_{AA} r_{12}^3 d\nu_{12} + \frac{2}{30} \int_B^A \left(\frac{\partial n_1^A}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial n_1^B}{\partial z_1} \right) dz_1 \iiint_{\sigma_{AB}}^{+\infty} f_{AB} r_{12}^3 d\nu_{12}.$$

Les intégrales portant sur $d\nu_{12}$ étant étendues à tout l'espace extérieur aux sphères d'impénétrabilité (de rayons σ_A , σ_B , σ_{AB}).

ETUDE DES SOLUTIONS DILUÉES

L'étude du problème de la tension interfaciale ou superficielle pour un ensemble de deux corps n'est pas possible en général, car on ne sait exprimer de façon commode qu'une seule condition d'équilibre, la condition d'équilibre hydrostatique.

On sait, d'autre part, que dans le cas des solutions diluées, un certain nombre de propriétés, tension de vapeur, point d'ébullition, varient en fonction du titre et en première approximation suivant une loi linéaire. On va essayer, pour ces solutions, une résolution du problème de la répartition de la densité particulière en fonction de la cote, en admettant l'hypothèse suivante.

La densité particulière du solvant (corps A) et du soluté (corps B) est une fonction linéaire du paramètre

$$\lambda = \frac{n_1^{B_0}}{n_1^0},$$

où $n_1^{B_0}$ est la densité particulière du corps B dans la solution à l'intérieur de la phase liquide, et n_1^0 la densité particulière du corps A pur à l'intérieur également de la phase liquide.

On pose

$$\begin{cases} n_1^A(z_1) = n_1(z_1) - \lambda v(z_1) \\ n_1^B(z_1) = \lambda \varphi(z_1). \end{cases}$$

où n_1 , v et φ sont des fonctions de z_1 qui ne dépendent plus de λ . On admettra, en outre, que les fonctions de répartition $g_{BA}(r_{12})$ et $g_{AB}(r_{12})$ sont identiques.

La pression totale normale est une fonction du second degré en λ , car elle fait intervenir les densités de paires, et la dérivée de la pression normale par rapport à z_1 également :

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_N}{\partial z_1} = & k T \frac{\partial n_1}{\partial z_1} - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} f_{AA} n_1(z_1) n_1(z_1 + z_{12}) g_{AA} d\nu_{12} \\ & + \lambda \left\{ k T \frac{\partial}{\partial z_1} (\varphi - v) - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} f_{BA} [n_1(z_1) \varphi(z_1 + z_{12}) \right. \\ & \quad \left. + n_1(z_1 + z_{12}) \varphi(z_1)] g_{BA} d\nu_{12} \right. \\ & \quad \left. + \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} f_{AA} [n_1(z_1) \cdot v(z_1 + z_{12}) \right. \\ & \quad \left. + n_1(z_1 + z_{12}) \cdot v(z_1)] g_{AA} d\nu_{12} \right\} \\ & + \lambda^2 \left\{ \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} [f_{AA} g_{AA} v(z_1) \cdot v(z_1 + z_{12}) \right. \\ & \quad \left. - f_{BA} g_{BA} \{ v(z_1) \cdot \varphi(z_1 + z_{12}) + v(z_1 + z_{12}) \cdot \varphi(z_1) \right. \\ & \quad \left. + f_{BB} g_{BB} \varphi(z_1) \cdot \varphi(z_1 + z_{12}) \} d\nu_{12} \right\}. \end{aligned}$$

Si la condition d'équilibre hydrostatique $\frac{\partial p_N}{\partial z_1}$ est vérifiée quel que soit λ , il faut que les trois expressions suivantes soient nulles simultanément :

$$\begin{aligned} (1) \quad & k T \frac{\partial n_1}{\partial z_1} - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} f_{AA} n_1(z_1) n_1(z_1 + z_{12}) g_{AA} d\nu_{12} = 0, \\ (2) \quad & k T \frac{\partial}{\partial z_1} (\varphi - v) - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} f_{BA} [n_1(z_1) \cdot \varphi(z_1 + z_{12}) \\ & \quad + n_1(z_1 + z_{12}) \cdot \varphi(z_1)] g_{BA} d\nu_{12} \\ & \quad + \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} f_{AA} [n_1(z_1) \cdot v(z_1 + z_{12}) \\ & \quad + n_1(z_1 + z_{12}) \cdot v(z_1)] g_{AA} d\nu_{12} = 0, \\ (3) \quad & \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} [f_{AA} v(z_1) \cdot v(z_1 + z_{12}) g_{AA} \\ & \quad - f_{BA} \cdot g_{BA} \{ v(z_1) \cdot \varphi(z_1 + z_{12}) + v(z_1 + z_{12}) \cdot \varphi(z_1) \} \\ & \quad + f_{BB} g_{BB} \varphi(z_1) \cdot \varphi(z_1 + z_{12})] d\nu_{12} = 0. \end{aligned}$$

On dispose de trois relations pour déterminer les trois fonctions inconnues n_1 , v et φ . Le problème est donc théoriquement résolu. On peut faire sur ces équations les remarques suivantes.

L'équation (1) qui définit la fonction $n_1(z_1)$, n'est autre que l'équation donnant la densité particulière du corps A seul. Lorsque le paramètre λ est nul, c'est-à-dire lorsque $n_1^{B_0}$ est nul, on retrouve, comme cas particulier, la répartition de densité du corps pur.

L'équation (2) peut s'écrire :

$$\begin{aligned} & k T \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} f_{BA} [n_1(z_1) \cdot \varphi(z_1 + z_{12}) \\ & \quad + n_1(z_1 + z_{12}) \cdot \varphi(z_1)] g_{BA} d\nu_{12} \\ = & k T \frac{\partial v}{\partial z_1} - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}^3} f_{AA} [n_1(z_1) \cdot v(z_1 + z_{12}) \\ & \quad + n_1(z_1 + z_{12}) \cdot v(z_1)] g_{AA} d\nu_{12}. \end{aligned}$$

On voit immédiatement que la fonction φ est distincte de la fonction v . Ces deux fonctions ne peuvent être identiques.

Des solutions approchées de ce système d'équations pourraient être recherchées avec les mêmes approximations que dans le cas de la couche capillaire d'un corps pur. Néanmoins, comme les forces d'interaction entre molécules dissemblables sont fort mal connues, ces calculs peuvent sembler assez illusoire.

D'une manière plus générale, si l'on admet que les densités particulières n_1^A et n_1^B peuvent s'exprimer suivant une série finie en fonction de λ :

$$n_1^A = n_1 + \nu_1 \lambda + \nu_2 \lambda^2 + \dots + \nu_n \lambda^n,$$

$$n_1^B = \varphi_1 \lambda + \varphi_2 \lambda^2 + \dots + \varphi_n \lambda^n,$$

la condition d'équilibre hydrostatique s'exprime par un polynôme en λ de degré $2n$, ce qui fournit, pour les $2n + 1$ fonctions, $n_1, \nu_1 \dots \varphi_n$, $2n + 1$ équations.

Donc, dans le cas des solutions, si l'on fait apparaître un paramètre lié à la composition de la solution, la condition d'équilibre hydrostatique suffit pour déterminer la densité particulière de chacun des deux corps à travers la couche capillaire.

On peut faire apparaître, dans la formule donnant de façon approchée la tension superficielle de la solution le coefficient λ ,

$$\begin{aligned} \gamma = \frac{1}{30} \int_1^2 \left(\frac{\partial n_1^A}{\partial z_1} \right)^2 dz_1 \iiint_{\sigma_A}^{\infty} f_{AA} r_{12}^2 d\nu_{12} \\ + \frac{1}{30} \int_1^2 \left(\frac{\partial n_1^B}{\partial z_1} \right)^2 dz_1 \iiint_{\sigma_B}^{\infty} f_{BB} r_{12}^2 d\nu_{12} \\ + \frac{2}{30} \int_1^2 \left(\frac{\partial n_1^A}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial n_1^B}{\partial z_1} \right) dz_1 \iiint_{\sigma_{AB}}^{\infty} f_{AB} r_{12}^2 d\nu_{12}. \end{aligned}$$

devient :

$$\begin{aligned} \gamma = \frac{1}{30} \int_1^2 \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right)^2 dz_1 \iiint_{\sigma_A}^{\infty} f_{AA} r_{12}^2 d\nu_{12} \\ + \lambda \left[\frac{2}{30} \int_1^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right) dz_1 \iiint_{\sigma_{AB}}^{\infty} f_{AB} r_{12}^2 d\nu_{12} \right. \\ \left. - \frac{2}{30} \int_1^2 \left(\frac{\partial \nu}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right) dz_1 \iiint_{\sigma_A}^{\infty} f_{AA} r_{12}^2 d\nu_{12} \right] \\ + \lambda^2 \left[\frac{1}{30} \int_1^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right)^2 dz_1 \iiint_{\sigma_B}^{\infty} f_{BB} r_{12}^2 d\nu_{12} \right. \\ \left. - \frac{2}{30} \int_1^2 \left(\frac{\partial \nu}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right) dz_1 \iiint_{\sigma_{AB}}^{\infty} f_{AB} r_{12}^2 d\nu_{12} \right. \\ \left. + \frac{1}{30} \int_1^2 \left(\frac{\partial \nu}{\partial z_1} \right)^2 dz_1 \iiint_{\sigma_A}^{\infty} f_{AA} r_{12}^2 d\nu_{12} \right]. \end{aligned}$$

Le premier terme n'est autre que l'expression de la tension superficielle du solvant pur. Désignons par γ_0 cette tension; γ s'écrit :

$$\gamma = \gamma_0 + k_1 \lambda + k_2 \lambda^2.$$

Si la concentration en corps B est faible, λ est petit, le terme en λ^2 est négligeable et la tension superficielle de la solution est une fonction linéaire de la concentration.

Loi de Gibbs.

La loi de GIBBS sur la variation de tension superficielle due à la dissolution fait intervenir l'adsorption ou la désorption du corps dissous à la surface de la solution.

En particulier, cette loi annonce que lorsqu'un corps se dissout en s'adsorbant à la surface, il y a baisse de la tension superficielle. Cette loi s'établit en considérant la tension superficielle comme l'énergie libre superficielle et n'est pas reliée à la notion de couche capillaire, qui n'est pas utilisée par la thermodynamique.

Voyons comment s'introduit l'adsorption à la surface dans la théorie de la couche capillaire des solutions.

La proportion moléculaire, $\frac{n_1^B}{n_1^A}$, est constante dans toute la phase liquide. Elle est également constante et pratiquement nulle dans la phase vapeur. Elle ne varie que dans la couche capillaire. Si, dans l'ensemble de cette couche, nous avons une proportion moléculaire du corps B dans le corps A supérieure à la valeur dans la phase liquide, c'est-à-dire à $\frac{n_1^{B_0}}{n_1^{A_0}}$ il y a adsorption du corps à la surface. La condition précédente s'exprime par

$$(1) \quad \frac{\int_1^2 \lambda \varphi(z_1) dz_1}{\int_1^2 [n_1(z_1) - \lambda \nu(z_1)] dz_1} > \frac{n_1^{B_0}}{n_1^{A_0}} = \frac{\lambda \nu_0}{n_1^0 - \lambda \nu_0},$$

n_1^0, ν_0 , et φ_0 étant les valeurs de n_1, ν_1 et φ à l'intérieur de la phase liquide et les intégrales étant limitées à la couche capillaire.

Or, si nous supposons la concentration moléculaire faible, $\frac{\lambda n_1^0}{n_1^0 - \lambda \nu_0}$ est sensiblement égal à $\lambda \left(1 + \frac{\lambda \nu_0}{n_1^0} \right)$.

La condition (1) s'écrit

$$\begin{aligned} \int_1^2 \varphi(z_1) dz_1 > \int_1^2 n_1(z_1) dz_1 + \lambda \left[\frac{\nu_0}{n_1^0} \int_1^2 n_1(z_1) dz_1 \right. \\ \left. - \int_1^2 \nu(z_1) dz_1 \right] - \lambda^2 \frac{\nu_0}{n_1^0} \int_1^2 \nu(z_1) dz_1. \end{aligned}$$

Comme cette condition doit être vérifiée quel que soit λ , elle entraîne

$$\int_1^2 \varphi(z_1) dz_1 > \int_1^2 n_1(z_1) dz_1 \quad (\text{condition (1)}).$$

Si, d'autre part, les molécules du corps B sont plus nombreuses en surface, c'est qu'elles subissent de la part des molécules du corps A des forces inférieures à celles exercées par les molécules du corps A entre elles.

On a

$$f_{AB}(r_{12}) < f_{AA}(r_{12}).$$

Si on suppose, en outre, que les molécules ont des sphères d'impénétrabilité de rayons voisins, c'est-à-dire qu'elles sont sensiblement de même volume, on en déduit que

$$\iiint_{\sigma_{AB}}^{\infty} f_{AB} r_{12}^2 d\nu_{12}$$

est inférieur à

$$\iiint_{\sigma_A}^{\infty} f_{AA} r_{12}^3 dv_{12} \quad (\text{condition (2)}),$$

Si les conditions (1) et (2) sont remplies, la loi de Gibbs se déduit de l'expression de la tension superficielle :

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{2\lambda}{3\sigma} \left[\int_1^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right) dz_1 \iiint_{\sigma_{AB}}^{\infty} f_{AB} r_{12}^3 dv_{12} - \int_1^2 \left(\frac{\partial \nu}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right) dz_1 \iiint_{\sigma_A}^{\infty} f_{AA} r_{12}^3 dv_{12} \right].$$

Il suffit de montrer que

$$\int_1^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right) dz_1$$

est plus petit ou au maximum égal à

$$\int_1^2 \left(\frac{\partial \nu}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right) dz_1.$$

Dans la phase liquide φ est égal à n_1 : $\varphi_0 = n_1^0$, car on a

$$\lambda \varphi_0 = n_1^{B_0} = n_1^{B_0} \frac{\varphi_0}{n_1^0}.$$

En général, la dissolution s'accompagne d'une contraction et la densité particulaire globale augmente.

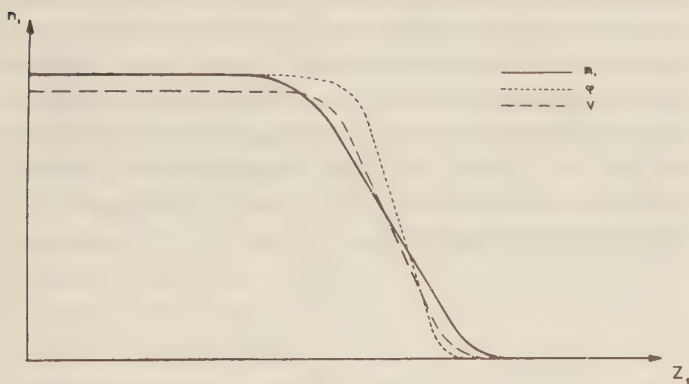


Fig. 21.

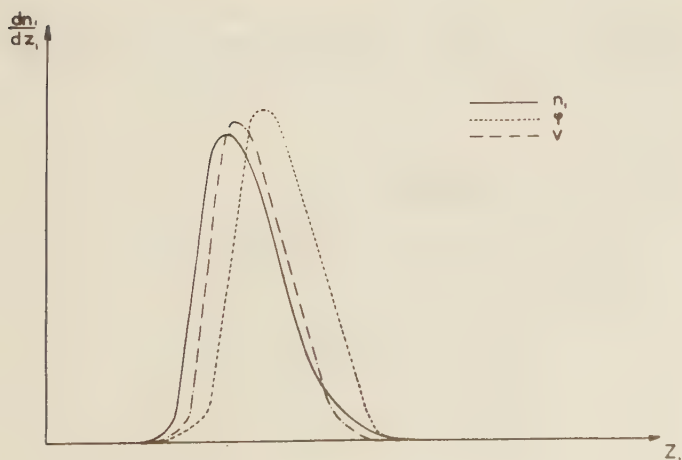


Fig. 22.

On peut écrire

$$n_1^0 + \lambda \varphi_0 - \lambda \nu_0 > n_1^0, \\ \varphi_0 - \nu_0 > 0,$$

ν_0 est inférieur à φ_0 et, puisque l'on a supposé que les molécules étaient sensiblement de même diamètre, la somme $\varphi - \nu$ doit toujours être voisine de 0.

L'allure des variations de φ et de ν est indiquée sur la figure 21 représentant en fonction de z_1 , les fonction n_1 , φ et ν . On en déduit les variations de $\frac{\partial n_1}{\partial z_1}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial z_1}$, $\frac{\partial \nu}{\partial z_1}$ (fig. 22).

La condition $\int_1^2 \varphi(z_1) dz_1 > \int_1^2 n_1(z_1) dz_1$ entraîne comme conséquence que le maximum de la courbe $-\frac{\partial \varphi}{\partial z_1}$ est décalé par rapport au maximum de $-\frac{\partial n_1}{\partial z_1}$.

L'intégrale portant sur le produit $\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial z_1}$ est plus grande que celle portant sur le produit $\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial z_1}$. On a supposé que la fonction φ décroissait régulièrement. φ pourrait également présenter un maximum dans la couche capillaire $\frac{\partial \varphi}{\partial z_1}$ et probablement $\frac{\partial \nu}{\partial z_1}$ seraient d'abord positifs, c'est-à-dire de signe contraire à $\frac{\partial n_1}{\partial z_1}$, donc les produits $\frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \cdot \frac{\partial n_1}{\partial z_1}$ seraient négatifs et la baisse de la tension superficielle serait encore plus élevée, toutes choses égales d'ailleurs.

Ainsi, si un corps se dissout de telle façon que sa concentration soit plus grande dans la couche capillaire, la tension superficielle de la solution est inférieure à celle du solvant pur.

La réciproque de cette loi ne peut se montrer de façon aussi simple. Si la tension superficielle est diminuée, c'est que

$$\int_1^2 \left(\frac{\partial \nu}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right) dz_1 \iiint_{\sigma_A}^{\infty} f_{AA} r_{12}^3 dv_{12}$$

est supérieur à

$$\int_1^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right) dz_1 \iiint_{\sigma_{BA}}^{\infty} f_{AB} r_{12}^3 dv_{12}.$$

Or chacune de ces expressions est le produit de deux facteurs, et on ne peut en tirer des conclusions pour l'un des facteurs.

Considérons maintenant le cas où la concentration moléculaire dans la couche superficielle est plus faible qu'à l'intérieur de la phase liquide.

On a

$$\int_1^2 \varphi(z_1) dz_1 < \int_1^2 n_1(z_1) dz_1.$$

Si les molécules du corps B sont moins nombreuses

en surface, c'est qu'elles sont soumises à des forces d'attraction dirigées vers l'intérieur mais plus intenses que celles correspondant aux molécules du corps A. On a donc

$$f_{BA}(r_{12}) > f_{AA}(r_{12}).$$

Les courbes n_1 , φ et v peuvent être représentées par

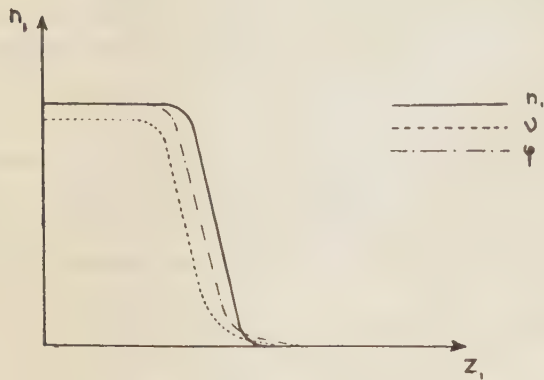


Fig. 23.

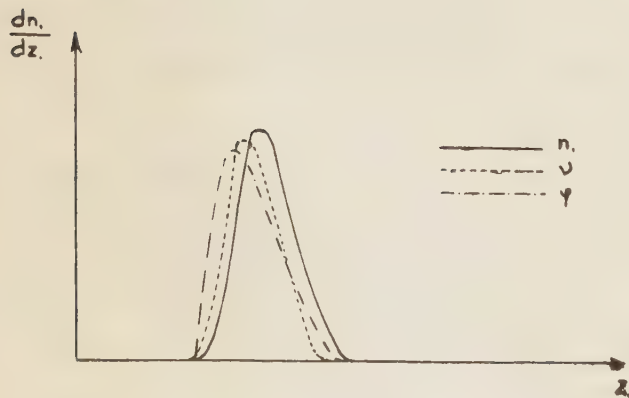


Fig. 24.

la figure 23 dans le cas où le mélange s'accompagne de contraction.

On en déduit les variations des dérivées $\frac{\partial n_1}{\partial z_1}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial z_1}$, $\frac{\partial v}{\partial z_1}$ (fig. 24).

On voit que l'intégrale $\int_1^s \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right) \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z_1} \right) dz_1$ sera plus grande que $\int_1^s \left(\frac{\partial n_1}{\partial z_1} \right) \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z_1} \right) dz_1$, ce qui diminue l'augmentation de la tension superficielle et empêche de tirer une conclusion. En fait, ces intégrales seront voisines, et la condition $f_{BA} > f_{AA}$ amènera une augmentation de la tension superficielle.

Le modèle choisi pour étudier la couche capillaire ne permet pas une démonstration rigoureuse de la loi de GIBBS, mais permet de montrer le sens de variation de la tension superficielle dans le cas d'une adsorption à la surface. L'étude complète du problème ne pourrait être faite que par intégration du système d'équations en φ , v et n_1 . Ainsi, dans le cas le plus simple à envisager de molécules à symétrie sphérique, une démonstration de la loi de GIBBS fondée sur des considérations mécaniques et statistiques apparaît comme pratiquement impossible.

Il en sera *a fortiori* de même si on considère des molécules à symétrie non sphérique, car l'orientation de ces molécules dans la couche capillaire sera très importante. Si les molécules du solvant sont également à symétrie non sphérique, il en résultera une organisation de la couche capillaire qui ne répond certainement plus à l'image simple proposée. La loi de GIBBS est une représentation simple, mais les phénomènes qu'elle veut décrire sont des phénomènes compliqués.

CHAPITRE VI

LA PRESSION OSMOTIQUE

LA COUCHE DE RACCORDEMENT ENTRE UN SOLIDE ET UN LIQUIDE PUR

Au contact d'un solide et d'un liquide, la densité n_1 du liquide va varier, le champ de force s'exerçant sur une molécule étant différent du champ de force s'exerçant sur une molécule située à l'intérieur du liquide. On peut considérer la couche où la densité particulière n_1 varie depuis la valeur n_1^0 , densité à l'intérieur du liquide, jusqu'à la valeur 0 comme une véritable couche capillaire liquide sur laquelle s'exerce un champ de forces extérieures, les forces dues aux molécules du solide.

Si on suppose le solide totalement non miscible dans le liquide, les molécules du solide sont pratiquement en des positions invariables les unes par rapport aux autres. Elles vont exercer sur les molécules du liquide des forces de deux types :

forces de percussions dues aux chocs entre molécules du liquide et du solide.

Les premières ont un mouvement d'agitation thermique de translation, les secondes ont un mouvement d'agitation thermique de vibration autour de la position d'équilibre ;

forces d'attraction (ou de répulsion) dues aux forces intermoléculaires entre molécules du solide et du liquide.

La force exercée sur une molécule du liquide dépend de la répartition des molécules du solide autour d'elle. On considère le cas où les surfaces

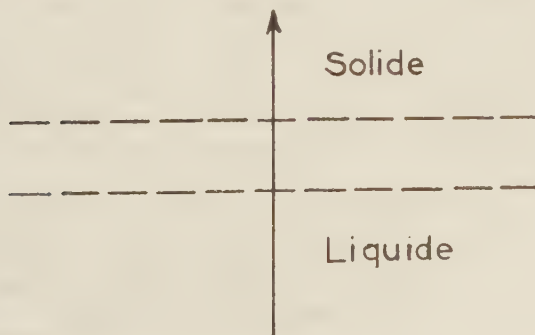


Fig. 25.

d'égale densité du solide sont des plans horizontaux et on étudie la répartition de la densité du liquide suivant un axe z_1 vertical (fig. 25).

On désigne par $F_s(z_1)$ la force verticale exercée par le solide à la température T sur une molécule du liquide située à la cote z_1 .

Désignons par $p_N(z_1)$ la composante normale du tenseur des pressions. Le calcul effectué dans le cas du liquide seul reste valable et l'on a

$$p_N = k T n_1 - \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} d\varphi_{12} \int_{z_1}^{z_1 - z_{12}} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{12} r_{12} n_2 d\zeta.$$

Considérons une couche mince de liquide située à la cote z_1 et d'épaisseur dz_1 , et exprimons que cette couche est en équilibre sous l'action des forces de pression et des forces extérieures appliquées ; on suppose négligeable l'action de la pesanteur.

On a

$$p_N(z_1) - p_N(z_1 + dz_1) + n_1 F_s(z_1) dz_1 = 0.$$

C'est à dire

$$-\frac{\partial p_N}{\partial z_1} + n_1 F_s(z_1) = 0,$$

$$(1) \quad \frac{\partial p_N}{\partial z_1} = n_1 F_s(z_1).$$

Si on connaît la répartition des molécules du corps solide au voisinage de la surface, on peut déterminer $F_s(z_1)$. Si cette fonction est connue, la relation (1) donne une relation entre n_1 et z_1 :

$$k T \frac{\partial n_1}{\partial z_1} - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{12} n_2(z_1, z_{12}, r_{12}) d\varphi_{12} = n_1 F_s(z_1).$$

La résolution de cette équation donne n_1 en fonction de z_1 .

LA COUCHE DE RACCORDEMENT ENTRE UN SOLIDE ET UNE SOLUTION

Soit une solution d'un corps B dans un liquide A. On suppose que cette solution est diluée et on pose égal à λ le rapport de la densité particulière n_1^B du

corps B dans la solution à la densité particulaire n_1^0 du solvant pur :

$$\lambda = \frac{n_1^{B_0}}{n_1^0}.$$

Si la densité particulaire $n_1^{B_0}$ est faible, un certain nombre de propriétés de la solution vont dépendre linéairement du paramètre λ , et on peut poser

$$n_1^A(z_1) = n_1(z_1) - \lambda v(z_1),$$

$$n_1^B(z_1) = \lambda \varphi(z_1),$$

où n_1 , v et φ ne dépendent plus que de z_1 . La pression normale en un point de cote z_1 est donnée par

$$p_N = kT(n_1^A + n_1^B) - \frac{1}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} d\nu_{12} \int_{z_1}^{z_1+z_{12}} \frac{z_{12}}{r_{12}} \sum_{AB} f_{ij} n_2^{ij} d\zeta.$$

On suppose, pour simplifier les calculs, que les fonctions de répartition $g_{BA}(r_{12})$ et $g_{AB}(r_{12})$ sont identiques.

On désigne par $F_s^A(z_1)$ et par $F_s^B(z_1)$, les forces exercées sur une molécule A et sur une molécule B située à la cote z_1 par les molécules du solide.

Si on exprime de la même façon que précédemment la condition d'équilibre d'une couche d'épaisseur dz_1 située à la cote z_1 , on a

$$\frac{\partial p_N}{\partial z_1} = n_1^A F_s^A + n_1^B F_s^B,$$

c'est-à-dire

$$kT \left(\frac{\partial n_1^A}{\partial z_1} + \frac{\partial n_1^B}{\partial z_1} \right) - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} \sum_{AB} f_{ij} n_2^{ij} d\nu_{12} = n_1^A F_s^A + n_1^B F_s^B.$$

Si on remplace n_1^A et n_1^B par leurs expressions en fonction de λ , on obtient une expression du second degré en λ :

$$\begin{aligned} kT \frac{\partial n_1}{\partial z_1} - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AA} n_1(z_1) \cdot n_1(z_1 + z_{12}) g_{AA} d\nu_{12} - n_1 F_s^A \\ + \lambda \left\{ kT \frac{\partial \varphi}{\partial z_1} - kT \frac{\partial v}{\partial z_1} - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AB} g_{AB} [n_1(z_1) \cdot \varphi(z_1 + z_{12}) \right. \\ \left. + n_1(z_1 + z_{12}) \cdot \varphi(z_1)] d\nu_{12} \right. \\ \left. + \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} f_{AA} g_{AA} [n_1(z_1) \cdot v(z_1 + z_{12}) \right. \\ \left. + n_1(z_1 + z_{12}) \cdot v(z_1)] d\nu_{12} - \varphi F_s^B + v F_s^A \right\} \\ + \lambda^2 \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{z_{12}}{r_{12}} \{ f_{AA} g_{AA} v(z_1) \cdot v(z_1 + z_{12}) - f_{AB} g_{AB} \\ [v(z_1) \varphi(z_1 + z_{12}) + v(z_1 + z_{12}) \cdot \varphi(z_1)] \\ + f_{BB} g_{BB} \varphi(z_1) \cdot \varphi(z_1 + z_{12}) \} d\nu_{12} = 0. \end{aligned}$$

Comme les fonctions n_1 , v et φ ne dépendent plus de λ , les coefficients de λ^2 et de λ et le terme ne dépendant pas de λ doivent être nuls simultanément. On a un ensemble de trois équations pour les trois

fonctions inconnues, n_1 , v et φ . On remarque que n_1 est la densité particulaire du solvant pur.

Si l'on compare la répartition de la densité du solvant pur et du solvant dans une solution, on voit qu'avec le modèle choisi la diminution de la densité particulaire du solvant dans la solution en un point quelconque est proportionnelle à λ , c'est-à-dire à la densité particulaire du soluté à l'intérieur de la solution.

D'autre part, à chaque niveau on trouve un nombre de molécules de corps dissous proportionnel à λ .

De façon plus générale, on pourrait prendre pour n_1^A et n_1^B des développements en série en fonction de λ , comme pour les solutions diluées, et la diminution de la densité particulaire s'exprimerait par un développement en série en fonction de λ . Si le paramètre λ est suffisamment faible, c'est-à-dire pour des solutions diluées, on aurait encore à chaque niveau une diminution de la densité particulaire du solvant proportionnelle à λ .

LA PRESSION OSMOTIQUE

Certaines parois ont la propriété de ne laisser passer que des molécules de petite taille, les molécules d'eau en particulier, tandis qu'elles arrêtent les molécules de taille plus grosse : ces parois sont dites hémiperméables. Si l'on ferme le fond d'un récipient, un tube, au moyen d'une telle paroi et que l'on place le tube préalablement rempli d'une solution, par exemple du sucre dans l'eau, dans un récipient rempli de solvant (l'eau) (fig. 26), on constate que l'eau

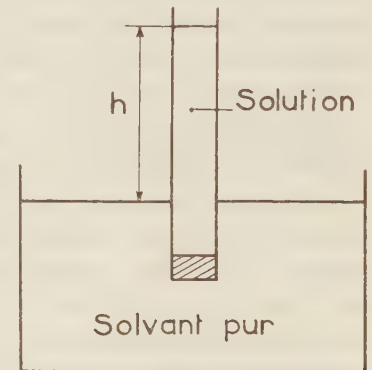


Fig. 26.

traverse la paroi hémiperméable et dilue la solution, que le niveau de l'eau dans le tube augmente et lorsque l'état d'équilibre est atteint, on mesure une différence de niveau entre les surfaces libres de la solution et du solvant pur. Il existe alors entre les deux faces de la paroi semi perméable, une différence de pression égale à $\bar{\omega} = \mu \cdot h$, μ étant le poids spécifique de la solution. La pression $\bar{\omega}$ est la *pression osmotique*.

VAN'T HOFF [63] a relié cette pression à la densité particulaire du corps dissous dans la solution, $n_1^{B_0}$, ou à la concentration moléculaire. Les résultats expérimentaux montrent que l'on a en effet

$$\bar{\omega} = kT n_1^{B_0}.$$

Les résultats précédents ne sont vérifiés que si la membrane hémiperméable est parfaite, c'est-à-dire rigoureusement imperméable au corps dissous. S'il n'en est pas ainsi, le corps dissous diffuse dans le solvant pur et la hauteur atteinte par l'eau dans le tube est moins grande que dans le cas d'une membrane parfaite et, après avoir atteint un maximum, elle décroît lorsque l'expérience se poursuit.

Dans l'expérience décrite précédemment, la pression osmotique est matérialisée par le poids d'une colonne de liquide, et la densité particulière va décroître pendant la durée de l'établissement de l'état d'équilibre. La hauteur atteinte dépend de la quantité de corps dissous introduite au début de l'expérience. On ne peut évidemment négliger l'effet de la pesanteur dans la description d'une telle expérience.

Avant d'essayer de donner de ce phénomène une interprétation mécanique, on va imaginer une expérience dans laquelle la densité particulière du

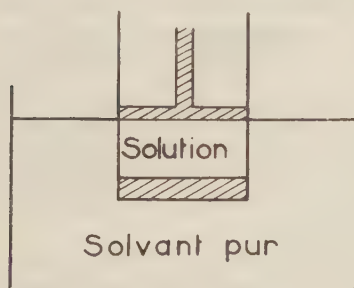


Fig. 27.

corps dissous reste constante, et qui puisse s'interpréter en négligeant, pour simplifier, l'action de la pesanteur. Il suffit, pour cela, de munir le tube d'un piston et de maintenir ce piston immobile pendant la durée de l'expérience (fig. 27).

On suppose négligeable le poids du piston. Il faut, pendant la durée de l'expérience, appliquer au piston des forces croissantes. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la pression exercée par le piston sur la solution est égale à la pression osmotique $\bar{\omega}$. Des molécules de solvant ont pénétré à l'intérieur du tube, la densité particulière du solvant a augmenté dans la solution, mais celle du soluté est restée invariable si on néglige la dilatation du tube sous l'effet de la pression. L'effet de la pesanteur est très-faible, car on peut prendre une très-petite épaisseur de solution et cet effet est alors négligeable.

EXPLICATIONS CINÉTIQUES ANTÉRIEURES

VAN'T HOFF [63], exprimant la valeur de la pression osmotique en fonction de la concentration moléculaire, c , trouve que la pression osmotique suit la même loi que la pression d'un gaz parfait $\bar{\omega} = RTc$. Il assimile la pression osmotique à la pression cinétique des molécules du corps dissous sur la paroi hémiperméable. Ce point de vue très simple ne fait pas intervenir le fait que la paroi est hémiperméable. Toute solution devrait, avec n'importe quelle paroi en contact avec elle, exercer sur

cette paroi une pression égale à la pression osmotique, ce qui n'est pas.

Différents auteurs : BOLTZMANN [6], EUCKEN [22], LANGEVIN [39], HERZELD [32], en particulier, ont proposé des démonstrations de la proportionnalité de la pression osmotique à la concentration moléculaire, mais ces démonstrations ne répondent que partiellement aux deux conditions générales auxquelles doit satisfaire une telle théorie et qui ont été énoncées par DUCLAUX [18] : les conditions de fictivité et de covolume.

La condition de fictivité est imposée par le fait que la pression osmotique d'une solution ne se manifeste que dans certaines conditions : la solution doit être au contact d'une paroi hémiperméable et cette paroi doit séparer la solution du solvant pur. Une solution contenue dans un récipient n'exerce sur les parois du récipient que des forces de pression pratiquement égales à celles exercées par le solvant pur, c'est-à-dire la pression atmosphérique augmentée de l'action de la pesanteur. Si ce récipient est fermé par une membrane hémiperméable et si, après l'avoir renversé, on le plonge dans un cristalliseur rempli de solvant pur, les forces de pression exercées sur les parois correspondent à la pression osmotique et peuvent être considérables et briser le récipient s'il n'est pas assez résistant.

La condition de covolume exprime le fait que l'expérience fait intervenir le nombre de molécules par unité de volume de la solution et non pas le nombre de molécules par unité du volume laissé libre par le corps dissous. Si on assimile les molécules du corps dissous à des molécules gazeuses, ces molécules se meuvent non pas dans tout le volume V , mais dans la partie de celui-ci laissé libre par les molécules du solvant. Or ces molécules occupent le covolume b , et, dans le cas des liquides, b est du même ordre que V . Les molécules du corps dissous se meuvent dans une partie du volume V , égale à $V - b$, et par suite il serait logique d'écrire que la pression osmotique est proportionnelle à la concentration moléculaire, dans le volume $V - b$, c'est-à-dire :

$$\bar{\omega} = RTc \frac{V}{V-b} \quad \text{et non pas} \quad \bar{\omega} = RTc,$$

cette dernière formule est cependant vérifiée par l'expérience.

D'autre part, les théories précédentes ne font pas intervenir dans la démonstration la condition d'équilibre entre la solution et le solvant pur lorsque la pression osmotique a atteint une valeur fixe. A l'équilibre le nombre de molécules du solvant traversant la paroi hémiperméable dans le sens solution-solvant pur est égal au nombre de molécules du solvant traversant cette paroi dans le sens inverse

solvant pur-solution. Cette condition est cependant capitale : elle montre que la paroi est hémiperméable et que l'état d'équilibre est atteint. Il suffit de la compléter en rappelant que le nombre de molécules du corps dissous traversant la paroi est nul ; si de plus on opère en maintenant le volume total de la solution constant, la densité particulière en corps dissous de la solution reste constante et égale à sa valeur primitive.

APPLICATION A LA PRESSION OSMOTIQUE DE LA NOTION DE COUCHE DE RACCORDEMENT

Considérons la couche de raccordement d'un solvant pur et d'un solide et celle d'une solution diluée de ce solvant avec une paroi de même consti-

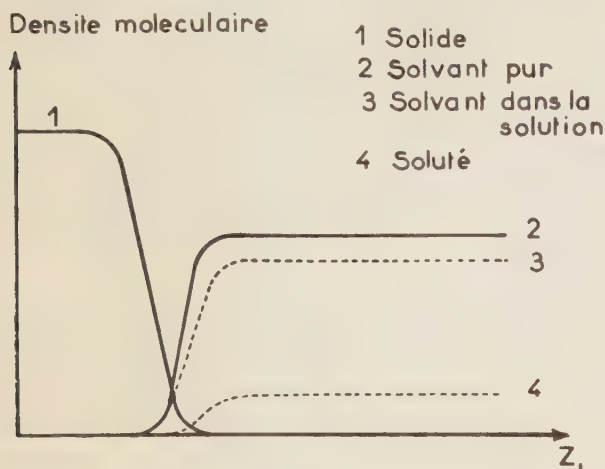


Fig. 28.

tution. On suppose que la solution est suffisamment diluée pour que ses propriétés puissent être décrites au moyen du paramètre λ , égal au rapport de la densité particulière du corps dissous dans la solution et de la densité particulière du solvant pur.

La présence du soluté dans la solution modifie la répartition de la densité particulière du solvant : il y a diminution du nombre de molécules par unité de volume, chaque molécule du soluté remplaçant un certain nombre de molécules du solvant. Il en est de même dans la couche de raccordement jusqu'à la limite de pénétration des molécules du soluté à l'intérieur du solide.

On a (fig. 28), dans le solvant pur :

$$n_1^A(z_1) = n_1;$$

dans la solution :

$$n_1^A(z_1) = n_1 - \lambda v;$$

dans le soluté :

$$n_1^B(z_1) = \lambda \varphi.$$

La pression à l'intérieur du solvant pur est égale à

$$p_0 = k T n_1^A - \frac{n_1^2}{6} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AA} g_{AA}(r_{12}) d\nu_{12}.$$

A l'intérieur de la solution, on a

$$p_1 = k T (n_1^A + n_1^B) - \frac{1}{6} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r \sum_{ij=AB} f_{ij} n_i^j d\nu_{12}.$$

Désignons par v_0 et φ_0 les valeurs de v et φ à l'intérieur de la solution.

On a, en négligeant les termes en λ^2 :

$$p_{10} = k T [n_1^A + \lambda(\varphi_0 - v_0)] - \frac{n_1^2}{6} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AA} g_{AA} d\nu_{12} \\ + \frac{2 \lambda v_0 n_1^A}{6} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AA} g_{AA} d\nu_{12} \\ - \frac{2 \lambda \varphi_0 n_1^A}{6} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AB} g_{AB} d\nu_{12}.$$

$$p_{10} = p_0 + \lambda \left[k T (\varphi_0 - v_0) + \frac{n_1^A v_0}{3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AA} g_{AA} d\nu_{12} \right. \\ \left. - \frac{\varphi_0 n_1^A}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AB} g_{AB} d\nu_{12} \right].$$

v_0 et φ_0 sont de même signe, leurs effets se retranchent et l'on a $p_{10} \simeq p_0$, la différence $p_{10} - p_0$ représentant l'abaissement de la tension de vapeur de la solution par rapport à celle du solvant pur.

Pour l'instant, aucune hypothèse n'a été faite sur la nature de la paroi limitant le liquide. Il peut s'agir, en particulier, d'une paroi hémiperméable, dont une face est en contact avec le liquide, sur l'autre face un piston est appliqué de façon à éviter que les molécules du solvant s'échappent à l'extérieur (fig. 29).

Dans ce cas, à chaque instant, un certain nombre



Fig. 29.

de molécules du solvant pénètre à l'intérieur de la paroi et un nombre égal quitte cette paroi.

Désignons par u , le nombre de molécules pénétrant par unité de temps à l'intérieur de la paroi dans le cas du solvant pur. Pour la solution, la densité particulière du solvant est diminuée d'une quantité proportionnelle à λ . Par suite de l'encombrement stérique des molécules du soluté au voisinage de la paroi, le nombre de molécules du solvant pénétrant dans la paroi par unité de surface et par unité de temps, sera plus faible que dans le cas du solvant pur et la diminution sera proportionnelle à λ ,

$u - k\lambda$ molécules entreront dans la paroi ou en sortiront par unité de temps.

Enfermons maintenant dans un tube fermé à une extrémité par une paroi hémiperméable et à l'autre par un piston, une certaine quantité de solution. On peut faire agir sur le piston une force variable de façon à maintenir constant le volume offert à la solution. Plaçons le tube dans le solvant pur, de façon que la paroi hémiperméable soit en contact sur une face avec le solvant pur et sur l'autre avec la solution, ces deux faces étant identiques.

Au début de l'expérience, il entre dans la paroi hémiperméable par unité, de surface et par unité de temps, un nombre u de molécules de solvant du côté de solvant pur et un nombre inférieur, $u - k\lambda$, du côté de la solution. Mais une molécule de solvant située à l'intérieur de la paroi a une probabilité égale à $1/2$ de sortir d'un côté, solution ou solvant pur. Il y a donc du côté solution davantage de molécules de solvant qui y pénètrent que de molécules la quittant et la densité particulière du solvant va y augmenter. Du côté solvant pur, un certain nombre de molécules va passer dans la paroi puis dans la solution, sans apporter de changements dans la composition de la couche de raccordement.

Comme la densité particulière du solvant augmente du côté de la solution, le nombre de molécules du solvant venant heurter la paroi et pénétrer à l'intérieur de celle-ci, augmente et la diffusion des molécules du solvant à l'intérieur de la solution diminue rapidement, et finalement un état d'équilibre est atteint où le nombre de molécules pénétrant dans la paroi ou la quittant est le même des deux côtés.

La diffusion des molécules du solvant, en augmentant la densité particulière, a pour conséquence l'augmentation de la pression, cette augmentation atteignant sa valeur maximum lorsque l'état d'équilibre est atteint.

Pour pouvoir déterminer l'augmentation de la pression, il faut déterminer l'augmentation de la densité particulière due à la diffusion. A la cote z_1 , la diminution de la densité particulière du solvant dans la solution est $\lambda v(z_1)$, proportionnelle à λ , l'augmentation de la densité particulière due à la diffusion des molécules du solvant à travers la paroi hémiperméable va compenser une diminution proportionnelle à λ , elle sera donc également proportionnelle à λ . Dans la solution en équilibre avec le solvant pur à travers la paroi hémiperméable, les densités particulières sont

$$n_1^A(z_1) = n_1 - \lambda v + \lambda \partial,$$

$$n_1^B(z_1) = \lambda \Psi,$$

où ∂ et Ψ sont uniquement fonction de z_1 . Ψ peut être différent de φ dans la couche de raccordement,

mais lui est égal à l'intérieur de la solution, puisque la densité particulière en corps dissous n'a pas changé. $\Psi_0 = \varphi_0$. La fonction ∂ ne sera pas identique en général à la fonction v , les densités particulières du solvant dans la solution et le solvant pur n'étant pas égales.

Déterminons la pression p_{20} à l'intérieur de la solution lorsque l'équilibre est atteint dans l'hypothèse suivante :

les fonctions de répartition ne sont pas modifiées par l'introduction de nouvelles molécules du solvant (on néglige toujours les termes en λ^2).

$$\begin{aligned} p_{20} &= kT(n_1^A + n_1^B) - \frac{1}{6} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r \sum_{i,j=A,B} f_{ij} n_2^{ij} dv_{12}, \\ p_{20} &= kT \left[n_1^q + \lambda [\varphi_0 + \partial_0 - v_0] \right] - \frac{n_1^q}{6} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AA} g_{AA} dv_{12} \\ &\quad + \frac{2\lambda v_0 n_1^q}{6} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AA} g_{AA} dv_{12} \\ &\quad - \frac{2\lambda n_1^q \partial_0}{6} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AA} g_{AA} dv_{12} \\ &\quad - 2\lambda \frac{n_1^q \varphi_0}{6} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AB} g_{AB} dv_{12}. \\ p_{20} &= p_{10} + \lambda \left[kT \partial_0 - \frac{n_1^q \partial_0}{3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AA} g_{AA} dv_{12} \right]. \end{aligned}$$

Posons $\frac{\partial_0}{n_1^q} = \alpha$, α est un nombre dont l'ordre de grandeur est 1.

On a

$$\begin{aligned} p_{20} &= p_{10} + \lambda \cdot \alpha \left[kT n_1^q - \frac{n_1^q}{3} \iiint_{-\infty}^{+\infty} r f_{AA} g_{AA} dv_{12} \right] \\ &= p_{10} + \lambda \cdot \alpha [2p_0 - 2kT n_1^q + kT n_1^q] \\ &= p_{10} + \lambda \cdot \alpha [2p_0 - kT n_1^q]. \end{aligned}$$

En général cette expression $2p_0 - kT n_1^q$ sera négative. Donc, dans l'hypothèse où les fonctions de répartition ne sont pas modifiées, on ne peut expliquer ainsi le phénomène de la pression osmotique. On doit donc abandonner cette hypothèse.

La fonction de répartition n'est valable que pour une pression donnée.

Si celle-ci augmente, les molécules sont comprimées et elles peuvent s'approcher davantage les unes des autres.

On voit que dans le cas d'une fonction de répartition prise sous forme très-générale, il est impossible d'aboutir par un raisonnement mécanique à la loi très-simple de la pression osmotique, car on ne sait pas exprimer comment varie la fonction de répartition en fonction de la pression.

Étudions donc le cas plus simple des molécules à pénétrabilité limitée. Pour ces molécules, à symétrie sphérique, la fonction de répartition est prise égale à 1 si la distance r des deux molécules est supérieure ou égale à r_1 , rayon de la sphère d'impénétrabilité, et à 0, si r est inférieur à r_1 .

Pour un ensemble de deux molécules de solvant, le rayon de la sphère d'impénétrabilité est r_1^A , pour les molécules du soluté, r_1^B ; et la plus petite distance entre une molécule de solvant et une molécule de soluté sera r_1^{AB} . Le rayon d'impénétrabilité du solvant n'est pas modifié par la dissolution du soluté, car l'augmentation de la densité particulaire du soluté est compensée par la diminution de la densité particulaire du solvant. Lorsque la solution est au contact du solvant à travers la paroi hémiperméable et que l'équilibre est atteint, il y a augmentation, sans contre-partie, de la densité particulaire du solvant. Il en résulte une diminution, ρ_A , du rayon de la sphère d'impénétrabilité r_1^A , et des diminutions ρ_{AB} et ρ_B des rayons r_1^{AB} et r_1^B . Essayons d'évaluer la diminution ρ_A .

Pour cela on va écrire que la variation relative du volume de la sphère d'impénétrabilité est égale et opposée à la variation relative de la densité particulaire, c'est-à-dire que le volume total des sphères d'impénétrabilité est sensiblement constant.

On a

$$\frac{d\varphi_1}{\varphi_1} = -\frac{dn_1}{n_1};$$

or, φ_1 est égal à

$$\frac{4}{3} \pi r_1^{A^3}, \quad \frac{d\varphi_1}{\varphi_1} = \frac{3 dr_1^A}{r_1^A}.$$

On en déduit

$$\frac{3 dr_1^A}{r_1^A} = -\frac{dn_1}{n_1}.$$

Appliquons cela au solvant

$$\frac{3 \rho_A}{r_1^A} = \frac{\lambda \partial_0}{n_1^0 - \lambda v_0} \simeq \frac{\lambda \partial_0}{n_1^0} = \alpha \lambda.$$

Reprenons l'expression de la pression p_{20} et tenons compte de cette variation du rayon de la sphère d'impénétrabilité.

Exprimons p_{20} :

$$\begin{aligned} p_{20} &= k T n_1^0 + k T \lambda (\varphi_0 + \partial_0 - v_0) \\ &\quad - \frac{2}{3} \pi (n_1^0 - \lambda v_0 + \lambda \partial_0) \int_{r_1^A - \rho_A}^{\infty} r^3 f_{AA} dr \\ &\quad - \frac{4}{3} \pi (n_1^0 - \lambda v_0 + \lambda \partial_0) \lambda \varphi_0 \int_{r_1^{AB} - \rho_{AB}}^{\infty} r^3 f_{AB} dr \\ &\quad - \frac{2}{3} \pi (\lambda \varphi_0)^2 \int_{r_1^B - \rho_B}^{\infty} r^3 f_{BB} dr. \end{aligned}$$

Négligeons les termes en λ^2 et les termes faisant intervenir un produit $\lambda \rho$:

$$\begin{aligned} p_{20} &= k T n_1^0 + k T \lambda (\varphi_0 + \partial_0 - v_0) \\ &\quad - \frac{2}{3} \pi n_1^0 \int_{r_1^A}^{\infty} r^3 f_{AA} g_{AA} dr \\ &\quad - \frac{2}{9} \pi n_1^0 r_1^A \cdot \alpha \lambda [r_1^A f_{AA}(r_1^A)] \\ &\quad + \frac{4}{3} \pi \lambda (v_0 - \partial_0) n_1^0 \int_{r_1^A}^{\infty} r^3 f_{AA} dr \\ &\quad - \frac{4}{3} \pi \lambda n_1^0 \varphi_0 \int_{r_1^{AB}}^{\infty} r^3 f_{AB} dr. \end{aligned}$$

C'est-à-dire

$$\begin{aligned} p_{20} &= p_{10} + \lambda \left[k T \partial_0 - \frac{4}{3} \pi n_1^0 \partial_0 \int_{r_1^A}^{\infty} r^3 f_{AA} dr \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{9} \pi n_1^0 r_1^A \alpha (r_1^A f_{AA}(r_1^A)) \right] \\ &= p_{10} + \alpha \lambda \left[p_0 - \frac{2}{3} \pi n_1^0 \int_{r_1^A}^{\infty} r^3 f_{AA} dr - \frac{2}{9} \pi n_1^0 (r_1^A)^2 f_{AA}(r_1^A) \right]. \end{aligned}$$

Pour deux molécules situées à la distance d'impénétrabilité, la force d'interaction est une force répulsive, $f_{AA}(r_1)$ est donc négatif.

On peut donc écrire

$$\begin{aligned} p_{20} &= p_{10} + \alpha \lambda \left[p_0 - \frac{2}{3} \pi n_1^0 \int_{r_1^A}^{\infty} r^3 f_{AA} dr + \frac{2}{9} \pi n_1^0 (r_1^A)^2 |f_{AA}(r_1)| \right] \\ &= p_1 + \bar{\omega}. \end{aligned}$$

Le signe de $\bar{\omega}$, n'est pas mis en évidence de façon formelle, mais l'expression entre crochets est généralement positive, car en négligeant le terme en p_0 ,

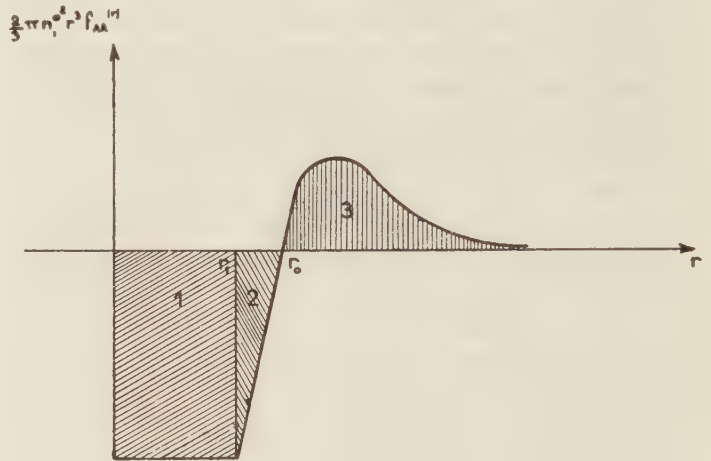


Fig. 30.

elle est égale à la différence entre le tiers de l'aire 1 augmentée de l'aire 2, et l'aire 3 sur la figure 30.

On peut conclure.

Les phénomènes de pression osmotique se traduisent par une loi simple (loi de VAN'T HOFF) qui est bien vérifiée par l'expérience. Il s'agit cependant de phénomènes compliqués dont l'étude est difficile même en adoptant des modèles très-simplifiés. Ces phénomènes ne peuvent être expliqués qu'en tenant compte des variations de la fonction de la répartition dues à une augmentation de la densité particulaire.

La démonstration précédente montre que la pression osmotique est proportionnelle à la densité particulaire.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Le modèle moléculaire choisi, molécules à symétrie sphérique, permet d'étudier la couche capillaire plane dans le cas d'un seul constituant et d'en

décrire les propriétés. On démontre que la condition d'équilibre hydrostatique dans cette couche n'est autre que la relation d'Yvon et qu'elle entraîne nécessairement qu'il existe une couche de transition entre la phase liquide et la phase vapeur. Dans cette couche la pression a un caractère tensoriel et peut se décrire par ses composantes normale et tangentielle. Des solutions approchées peuvent être trouvées pour décrire les propriétés de la couche, en particulier la variation de la densité particulière en fonction de la cote. Des valeurs numériques de la tension superficielle sont calculées à partir de la formule de ROCARD, et si ces valeurs ne coïncident pas exactement avec les valeurs expérimentales, il n'apparaît aucune erreur systématique et les écarts constatés peuvent être attribués à l'insuffisance des lois de force choisies et des fonctions de répartition utilisées pour décrire les interactions moléculaires.

Dans le cas de deux constituants, les problèmes sont plus compliqués. Dans ce travail, on établit une relation qui généralise celle d'Yvon lorsque le système comprend plus d'un constituant et la nécessité d'une couche de transition entre phases est montrée dans le cas de la tension interfaciale. Mais la détermination des densités particulières fait intervenir une deuxième condition d'équilibre qui dans le cas général ne peut être explicitée de façon simple. On détermine la tension superficielle ou interfaciale, en fonction des dérivées des densités particulières.

Les solutions étendues peuvent être étudiées plus complètement. On détermine les densités particulières en effectuant l'hypothèse suivante : ces densités sont des fonctions linéaires de la concentration. La loi de GIBBS sur l'adsorption se rattache aux variations des densités particulières dans la couche capillaire. On montre que la variation de la tension superficielle est proportionnelle à la concentration de la solution.

Si on étudie la répartition de la densité particulière

d'un liquide au voisinage d'une paroi, cette répartition peut être décrite si on connaît la disposition des molécules du solide. La diffusion des molécules d'un solvant à travers une paroi hémiperméable est liée aux différences de composition des couches de transition de part et d'autre de la paroi. Le phénomène de la pression osmotique peut être étudié si l'on admet que pour les faibles concentrations les densités particulières du solvant et du soluté sont des fonctions linéaires de la concentration.

Il faut admettre, pour expliquer le phénomène de la pression osmotique, que la fonction de répartition des molécules du solvant est modifiée par l'introduction par diffusion de nouvelles molécules. On montre que l'augmentation de pression dans une solution due à la présence d'une paroi hémiperméable séparant la solution du solvant pur est proportionnelle à la densité particulière du corps dissous.

L'étude de la pression dans la couche capillaire et dans les couches de raccordement entre solide et liquide permet donc la description de la tension superficielle ou interfaciale, mais dès que les systèmes comprennent plus d'un constituant, les phénomènes deviennent plus complexes. Seules des solutions approchées peuvent permettre d'étudier les problèmes qui se posent.

En terminant ce travail, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur MÉRIGOUX, professeur à la Faculté des sciences de Marseille, qui m'a proposé ces sujets de recherche et m'a prodigué journellement ses conseils.

Je remercie tout particulièrement Monsieur ROCARD, professeur à la Sorbonne, pour le bienveillant intérêt avec lequel il a suivi mes recherches et pour ses précieux encouragements.

J'adresse mes remerciements à Monsieur THIRY et à Monsieur GUINIER, professeurs à la Sorbonne, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du jury de ma Thèse.

INDEX ALPHABÉTIQUE

- [1] ADAM : *The physic and chemistry of surfaces* (Oxford University Press, 1941).
- [2] ANTONOW : *Journal de Chimie Physique*, 5, 1907, 372.
- [3] BAKKER : *Handbuch der physik*, Bund 6, Kapillarität.
- [4] BAKKER : *La couche capillaire des corps purs et ses phases homogènes adjacentes* (Gauthier-Villars, 1912).
- [5] BARTELL, CASE & BROWN : *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2769.
- [6] BOLTZMANN : *Zeit. Physic. chem.*, 6, 1890, p. 474.
- [7] BORN & GREEN : *A general kinetic theory of liquids* (Cambridge University Press, 1949).
- [8] BOUASSE : *Capillarité* (Delagrave, 1924).
- [9] BRALLEY : *Phil. mag.*, 11, 1931, p. 846.
- [10] BROWN : *Proc. phys. soc.*, 59, 1947, p. 429.
- [11] BURDON : *Surface Tension and the spreading of liquids* (Cambridge University Press, 1949).
- [12] CARTER & JONES (D. C.) : *Trans. Far. soc.*, 30, 1934, p. 1027.
- [13] CORNER : *Trans. Far. soc.*, 44, 1948, p. 1036.
- [14] DARMOIS (Eugène) : *L'état liquide de la matière* (Albin Michel).
- [15] DEFAY & PRIGOGINE : *Tension superficielle et adsorption* (Desoër, Liège, 1951).
- [16] DUCLAUX : *Chimie physique*, notamment.
- [17] DUCLAUX : Tome I — IV : Capillarité (Hermann, 1934).
- [18] DUCLAUX : Tome II — III : Pression osmotique; IV : Pression osmotique (*Théorie*) (Hermann, 1936).
- [19] DUCLAUX : Tome II — V : Mouvement brownien; VI : Mouvement brownien (*Théorie*) (Hermann 1937).
- [20] DUCLAUX : Tome V — II : Actions de surface et couches de passage (Hermann, 1945).
- [21] EINSTEIN : *Ann. d. phys.*, 4, 17, 1905, p. 551.
- [22] EUCKEN : *Zeit. phys. chem.*, 168, 1934, p. 309.
- [23] FOWLER : *Physica*, 5, 1938, p. 39.
- [24] FOWLER : *Proc. Roy. Soc.*, A, 159, 1937, p. 229.
- [25] FRENKEL : *Kinetic theory of liquids* (Oxford, Clarendon Press, 1946).
- [26] GURNEY : *Proc. phys. soc.*, 6 B, sect. A., 62, 1949, p. 639.
- [27] GURNEY : *Nature*, London, 160, 1947, p. 166.
- [28] HARASIMA : *Journ. of phys. soc. Japan*, 8, 1953, p. 343.
- [29] HARKINS : *The physical chemistry of surface films* (Reinhold publish. corporation, 1952).
- [30] HARKINS, BROWN & DAVIES : *Journ. of Am. Chem. soc.*, 39, 1917, p. 354.
- [31] HARKINS, DAVIES & CLARK : *Journ. of Americ. chem. soc.*, 39, 1917, p. 541.
- [32] HERZFELD : *Ann. d. Physik*, 64, 1921, p. 646.
- [33] HILL : *Journ. chem. phys.*, 20, 1952, p. 141.
- [34] HIRSCHFELDER, CURTISS & BIRD : *Molecular theory of gases and liquids* (New York, Wiley, 1954).
- [35] HUANG & WYLLIE : *Proc. of phys. soc.*, 62, 1949, p. 180.
- [36] HUCKEL : *Zeit. physik. ch.*, 168, 1934, p. 308.
- [37] KIRKWOOD & BUFF : *Journ. chem. phys.*, 17, 1949, 338.
- [38] KOCK : *Phil. mag.*, 11, 1931, p. 585.
- [39] LANGEVIN : *Journal de chimie physique*, 10, 1912, pp. 524 et 527.
- [40] LENNARD JONES & CORNER : *Trans. Faraday soc.*, 36, 1940, p. 1156.
- [41] MAC LELLAN : *Proc. Roy. soc.*, A, 213, 1952, p. 274.
- [42] MAC LELLAN : *Proc. Roy. soc.*, A, 217, 1953, p. 92.
- [43] MAC LELLAN : *Proc. Roy. soc.*, A, 210, 1952, p. 509.
- [44] MARCELLIN : *Solutions superficielles* (Presses universitaires, 1931).
- [45] MARGENAU : *Physic. Rev.*, 38, 1931, p. 365.
- [46] MÉRIGOUX : *C. R. Ac. Sc.*, Paris, 221, 1945, p. 611.
- [47] MÉRIGOUX : *C. R. Ac. Sc.*, Paris, 222, 1946, p. 57.
- [48] MÉRIGOUX : *C. R. Ac. Sc.*, Paris, 222, 1946, p. 138.
- [49] MÉRIGOUX : *Journal de physique et le radium*, IX (8^e série), 1948, p. 236.
- [50] MEYER (L.) : *Zeit. Physik Chem.*, 5, 1890, p. 23.
- [51] MEYER (K.) : *Zeit. Elektrik*, 43, 1937, p. 148.
- [52] ONO : *Memoirs of fac. of Engineer.* (Kinshu University, Japan, 1947, p. 196).
- [53] PRIGOGINE : *Trans. Far. soc.*, 44, 1948, p. 626.
- [54] RAYLEIGH : *Scientific Papers*, p. 397.
- [55] REYNOLDS : *Journ. chem. soc.*, 119, 1921, p. 466.
- [56] RIDEAL (E. K.) : *An introduction to surface chemistry* (Cambridge at the University Press, 1930.)
- [57] ROCARD : *La revue scientifique*, 6, 1952, p. 387.
- [58] ROCARD : *J. P. R.*, 7^e série, 4, 1933, p. 533.
- [59] ROCARD : *Thermodynamique* (Masson, 1952).
- [60] SHUTTLEWORTH : *Proc. Phys. soc.*, 62, 1949, p. 163.
- [61] SHUTTLEWORTH : *Proc. Phys. soc.*, A, 63, 1950, p. 444.
- [62] TOLMAN : *Journ. chem. Phys.*, 16, 1948, p. 758.
- [63] VAN'T HOFF : *Zeit. Physik Chem.*, 3, 1890, p. 23.
- [64] WEISS : *Jubilé de BRILLOUIN* (Gauthier-Villars, 1935).
- [65] YVON : Recherches sur la théorie cinétique des liquides. Fluctuations de densité et diffusion de la lumière (*Thèse*, 1937).
- [66] YVON : *Recherches sur la théorie cinétique des liquides* (Hermann, *Actualités scientifiques et industrielles*, n° 542, 1937).

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos.....	1	CHAPITRE IV — La couche capillaire pour un ensemble de deux corps.....	44
CHAPITRE I — Introduction.....	2	CHAPITRE V — Études des solutions diluées.....	63
CHAPITRE II — La couche capillaire plane entre un liquide et sa vapeur.....	19	CHAPITRE VI — La pression osmotique.....	73
CHAPITRE III — Détermination de la tension superficielle par des méthodes approchées.....	27	Conclusion.....	88
		Bibliographie.....	91

LES ÉDITIONS DE LA REVUE SCIENTIFIQUE

4, RUE POMEREU, 4 — PARIS (XVI^e)

Téléphone : KLÉber 09-90

—:—

C. C. P. : Paris 48-82

THÉORIE DES OSCILLATEURS

PAR

YVES ROCARD

1941

Un vol. (14,5 × 22,5) de VIII + 224 p., avec
75 fig. (épuisé)

COORDINATION

PAR

YVES ROCARD

•

Deuxième édition, revue et augmentée

1945

Un volume (13 × 20) de 60 p. Prix : 300 fr.

LE LABORATOIRE DE PHYSIQUE

DE

L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE

1950

Un vol. (16 × 24) de 32 p., dont 14 pl. en
héliogravure. Prix : 250 fr.

ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES PHYSIOLOGIQUES ET ACOUSTIQUES FONDAMENTAUX DE LA VOIX CHANTÉE

PAR

RAOUL HUSSON

•

*Ouvrage couronné par l'Académie des sciences
(Prix Montyon de physiologie, 1951)*

1950

Un fasc. (24 × 32) de XX + 92 p., avec 34 fig.,
une bibliographie, un index et une table
des matières. Prix : 1200 fr.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU PARAMAGNÉTISME NUCLÉAIRE

PAR

MICHEL SOUTIF

1951

Un fasc. (24 × 32) de 40 p. Prix : 500 fr.

RECHERCHES THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES SUR L'EXCITATION DES GAZ PAR LES ULTRA- HAUTES-FRÉQUENCES

PAR

MICHEL BAYET

1951

Un fasc. (24 × 32) de 48 p., avec 23 fig.
Prix : 500 fr.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CONDENSATION DE LA VAPEUR D'EAU A LA SURFACE DE CERTAINS CORPS ORGANIQUES

Vu et approuvé :

Paris, le 19 janvier 1956.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.